

Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination

Steven Deshayes

▶ **To cite this version:**

Steven Deshayes. Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. Hydrologie. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1148 . tel-01300742

HAL Id: tel-01300742
https://pastel.hal.science/tel-01300742

Submitted on 11 Apr 2016

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 et Techniques de l'Environnement

Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
et
Laboratoire central de la Préfecture de police

par

Steven DESHAYES

Thèse dirigée par Régis Moilleron et Véronique Eudes

Soutenue publiquement le 11 décembre 2015

Jury :

J.L BERTRAND-KRAJEWSKI	Professeur – DEEP	Rapporteur
P. GARRIGUES	Professeur – ISM	Rapporteur
J.M. MOUCHEL	Professeur – METIS	Président
A. BERGE	Docteur – ISA	Examinateur
V. ROCHER	Docteur – SIAAP	Invité
R. MOILLERON	Professeur – Leesu	Directeur de thèse
V. EUDES	Chef de pôle – LCPP	Co-encadrante de thèse

Remerciements

Ces 32 mois de thèse au sein du Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP) en collaboration avec le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) et la Société des eaux de Versailles et de Saint-Cloud (SEVESC) m'ont permis d'acquérir de nombreuses compétences et connaissances. Ce travail, aussi plaisant qu'il puisse l'être, aurait été moins enrichissant et agréable sans de fabuleuses rencontres avec des personnes que je tenais absolument à remercier.

Pour commencer, je remercie Messieurs Jean-Luc Bertrand-Krajewski, Phillippe Garrigues et Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté d'évaluer ces travaux en tant que rapporteurs et examinateur, respectivement.

Sachant que ses travaux de doctorat ont fortement inspiré les miens, je suis honoré qu'Alexandre Bergé soit examinateur de cette thèse.

Merci à Vincent Rocher pour sa participation à mon jury de thèse. Merci pour les travaux que j'ai pu réaliser sur les usines du SIAAP ainsi que le partage de tes connaissances sur les stations d'épurations. Je tiens aussi à remercier le personnel technique de la DDP du SIAAP et notamment Céline Briand.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directeurs de thèses, Véronique Eudes et Régis Moilleron. Ces travaux auraient été impossibles sans les connaissances que j'ai pu acquérir auprès de vous. Merci pour votre soutien et encore désolé pour le fait de devoir venir au labo pendant un jour férié ou de ces longues heures passées au téléphone…

Je tiens à remercier les directeurs des laboratoires qui m'ont accueilli, Bruno Fargette et Pierre Carlotti pour le LCPP ainsi que Bruno Tassin pour le Leesu.

Merci à Ludivine Gras de la SEVESC ainsi qu'à toute son équipe. Ces moments à faire les prélèvements et tout particulièrement ceux dans le parc de Sceaux étaient des plus plaisants.

Merci aux doctorants du Leesu pour ces bons moments passés avec vous. Et un grand merci à Romain Mailler et Sifax Zedek pour les collaborations que nous avons pu avoir.

Merci à Christine et Magali pour votre gentillesse et bonne humeur. Ce fût un réel plaisir de travailler avec vous.

Merci à Sophie de m'avoir acceuilli dans son bureau. Merci pour ton dynamisme et de m'avoir nourri si souvent.

Merci à tous les collègues du bâtiment 39, ces pauses café et ces repas étaient toujours un plaisir.

Merci aux stagiaires que j'ai encadrés, Solène Marzouk, Youri Blezes et Louise Van Gheluwe.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents, Lydie et Robert, qui m'ont soutenu de toutes les façons qu'il soit possible au cours de ma scolarité. Il est évident que je n'aurais jamais réussi à aller aussi loin et de réaliser ce doctorat sans vous.

Pour finir, je tiens à remercier ma copine Olivia pour la gentillesse et la patience dont tu as fait preuve pendant que je monopolisais ton lave-linge ou pendant ces soirées de rédaction.

À mon grand-père, Charles Massiot

Résumé

Les alkylphénols (AP) et les phtalates (ou esters d'acide phtalique - PAE) sont classés dans la catégorie des perturbateurs endocriniens. En effet, malgré un nombre relativement faible d'études, certaines informations laissent supposer que les phtalates pourraient avoir un effet négatif sur la reproduction chez l'homme (Bocken, 2001). Récemment, Bergé et al. (2014) ont étudié les concentrations des alkylphénols et des phtalates dans les eaux usées à l'échelle de l'agglomération parisienne : un bassin fortement urbanisé, mais faiblement industrialisé. Ce type de bassin, avec 8,5 millions d'habitants et moins de 2 % des eaux usées provenant des industries, pourrait être utilisé pour modéliser le devenir de ces deux familles de composés dans les grandes villes situées dans les pays industrialisés. Il a été démontré qu'en termes de flux, les alkylphénols et les phtalates proviennent essentiellement des eaux usées domestiques et non des rejets industriels. En effet, plus de 95 % de la charge de ces polluants est issue des eaux usées domestiques (Bergé et al., 2014).

Cependant, la contribution des différents types d'eaux composant les rejets domestiques à la pollution par les alkylphénols et phtalates n'est pas encore connue. Nos travaux ont donc permis de combler ce manque sur les concentrations de quatre phtalates (DEP, DnBP, BBP et DEHP) et de deux types d'alkylphénols (les isomères du nonylphénol et octylphénol), parmi les congénères les plus couramment étudiés, dans les eaux grises et les eaux vannes. 165 échantillons d'eaux grises, reparties en six catégories (lave-linge, lave-vaisselle, vaisselle manuelle, nettoyage des sols, lavabo et douche) ainsi que 3 échantillons d'eaux vannes (toilettes) ont été collectés directement chez des particuliers. Pour ce faire, un protocole de prélèvement spécifique à chaque type d'eaux a été mis en place puis un appel à volontaires a été lancé en Île-de-France. Pas moins de 79 foyers (76 pour les eaux grises et 3 pour les eaux vannes) ont participé à ces travaux permettant de constituer une base de données unique sur les eaux grises franciliennes. De fortes disparités sont apparues entre les différents types d'eaux grises. En effet, il ressort très clairement que les eaux usées des douches et des lave-linge représentent à elles seules plus de 80 % des flux en alkylphénols et en phtalates des eaux usées domestiques. Sur la base de ces résultats, il a été décidé de déterminer l'origine des alkylphénols et des phtalates dans ces deux eaux grises. Pour ce faire, une décomposition des sources potentielles (entre eau d'induction, produits, matériels et supports (personne ou linge)) et une analyse séparée de chacune d'entre elles a permis de montrer des origines différentes. En effet, nous avons montré que les alkylphénols et le DnBP proviendraient en majorité des produits utilisés dans les douches et les lave-linge alors que les PAE (exception faite du DnBP) proviennent des vêtements et/ou des dépôts qui se sont accumulés durant la journée.

Durant ces travaux, les AP et les PAE ont aussi été suivis au cœur du réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne puis au cours des traitements de station d'épuration. Au sein du réseau d'assainissement, peu ou pas d'évolution des concentrations en AP et PAE malgré une contamination des boues de réseaux retrouvées dans les chambres à sables. Les teneurs dans ces dernières pouvant atteindre 35 µg/g.ms pour le DEHP. Il a été mis en évidence une évolution significative, entre 2010 et 2015, des flux en AP et PAE transitant dans les émissaires de la station d'épuration Seine Aval, traitant l'équivalent de 5 millions d'équivalent habitant par jour. En effet, les flux observés durant cette thèse sont pour les AP de 3 à 6 fois plus faibles que ceux observés par Bergé (2012) en 2011 et de 2 à 4 fois plus faibles pour les PAE. Cependant, le DnBP se distingue car les flux pour ce congénère ont augmenté d'un facteur 10 entre 2011 et 2015.

Résumé

Les travaux au niveau de la station d'épuration de Seine Centre ont confirmé l'abattement significatif (à plus de 80 %) des AP et des PAE. Pour la première fois, l'impact des trois étages du traitement par bio-filtration a été suivi. Nous avons montré que les abattements des AP et des PAE interviennent essentiellement durant les phases dites de « décarbonation » et de nitrification. Enfin, une étude complémentaire sur la qualité des boues des stations d'épuration a mis en évidence (i) de fortes teneurs en DEHP, pouvant atteindre en moyenne 120 µg/g.ms, (ii) un faible impact des traitements appliqués aux boues (centrifugation, séchage thermique…) sur les niveaux mesurés, et (iii) les faibles teneurs des autres PAE et plus particulièrement du DEP laisseraient supposer que ce composé serait dégradé plutôt que transféré dans les boues.

Mots-clés : Alkylphénols, phtalates, eaux grises, assainissement, station d'épuration

Publications et communications

Publications

1. Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, **Deshayes S**, Zedek S, Cren-Oliv C, Cartiser N, Eudes V, Bressy A, Caupos, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2015). Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water research*, 72, 315-330

2. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Gasperi J, Moilleron R (2015). Alkylphenols and phthalates in greywater from showers and washing machines*, Water, air and soil pollution*, 226, 11, 12p

3. **Deshayes S**, Bigourie M, Eudes V, Droguet C, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises (partie 1) : cas des paramètres généraux. *Techniques Sciences Méthodes*, 12, 41-67

4. **Deshayes S**, Eudes V, Bigourie M, Droguet C, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises (partie 2) : cas des alkylphénols et des phtalates. Techniques *Sciences Méthodes*, 12, 68-87

5. Rocher V, Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, Nauleau F, Rousselot O, Azimi S, **Deshayes S**, Zedek S, Eudes V, Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G (2015). Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 1 : étude du procédé CarboPlus® à l'échelle du prototype. *Techniques Sciences Méthodes*, acceptée avec révisions mineures.

6. Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, Buleté A, Vulliet E**, Deshayes S**, Zedek S, Mirande-Bret C, Eudes V,. Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2016) Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment. *Science of the Total Environment,542, 983-996*

7. Mailler R, Gasperi J, Patureau D, Vulliet E, **Deshayes S,** Eudes V, Guerin S, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2016). Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 1: Contamination of the different types of sewage sludge, condensed and centrifuged waters. *Waste Management,* soumise.

Communications orales

1. Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, Cren-Olivé C, Cartiser N, Zedek S, **Deshayes S**, Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2014). Removal of emerging micropollutants from WWTP discharges: is activated cardon adsorption suitable for wastewater application? *7th International Conference on Environmental Science and Technology (ICEST)*, 9-13 juin 2014 à Houston (USA)

2. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2014). Caractérisation des eaux grises : cas des phtalates et des alkylphénols. *6e Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine (JDHU),* 1-3 juillet 2014 à Lyon

3. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2014). Distribution of emission sources of alkylphenols and phthalates in greywater. *13th International Conference on Urban Drainage (ICUD),* 7-11 septembre 2014 à Kuching (Malaisie)

4. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2014). Micropolluants dans les eaux usées, en réseau et dans les filières de traitement : Phtalates et alkylphénols dans les eaux usées parisiennes. *Séminaire Observatoire des Polluants Urbains (OPUR),* 7 octobre 2014 à Colombes

5. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2014). Phtalates et alkylphénols dans les eaux usées parisiennes. *Comité des partenaires Observatoire des Polluants Urbains (OPUR),* 16 avril 2015 à Champs-sur-Marne

6. Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, **Deshayes S**, Zedek S, Buleté A, Vulliet E, Eudes V, Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2015). Removal of emerging micropollutants from wastewater discharges by powdered and micro-grain activated carbons - Case study of the CarboPlus® process. *25th annual meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe,* 3-7 mai 2015 à Barcelone (Espagne)

7. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises : Paramètres généraux et polluants émergents. *94e congrès de l'association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement (ASTEE),* 2-5 juin 2015 à Montauban

8. Mailler R, Gasperi J, Patureau D, Vulliet E, **Deshayes S**, Guerin S, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2015). Contamination of various types of Parisian sewage sludge by a wide range of priority and emerging micropollutants. *15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE),* 20-24 septembre 2015 à Leipzig (Allemagne)

9. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Rocher V, Gasperi J, Moilleron R (2015). Fate of alkyphenols and phthalates within a wastewater treatment plant using biofiltration. *Micropol & Ecohazard Conference 2015*, 22-25 novembre 2015 à Singapour

Posters

1. **Deshayes S**, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2015). Sources of alkylphenols and phthalates in greywater. *15th World Water Congress*, 25-29 mai 2015 à Edimbourg (Ecosse).

2. Zedek S, Bressy A, **Deshayes S**, Eudes V, Caupos E, Moilleron R (2015). Loads of parabens, triclosan and triclocarban in greywater: are PCPs the main source of contamination? *25th annual meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe,* 3-7 mai 2015 à Barcelone (Espagne).

3. Moilleron R, Bressy A, Gasperi J, Geara D, Lorgeoux C, Rocher V, Zedek S, **Deshayes S**, Eudes V (2015). Parabens and triclosan: from greywater to surface water at the Paris conurbation scale. *Micropol & Ecohazard Conference 2015*, 22-25 novembre 2015 à Singapour.

4. **Deshayes S**, Bergé A, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Rocher V, Gras L, Moilleron R (2015). Origine and behaviour of alkylphenols and phthalates across a megacity like Paris. *International Conference Water, Megacities and Global Changes,* 1-4 décembre 2015 à Paris.

Concours

1. Finaliste au niveau de l'Université Paris-Est du concours « Ma thèse en 180 secondes » ou MT180. Comment le nudiste préserve-t-il l'environnement et notre santé ? 26 mars 2015 à Champs-sur-Marne .https://www.youtube.com/watch?v=S7sf-C2CBbg

Liste des abréviations

4nNP	4-Nonylphénol linéaire
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
AP	Alkylphénols
BBP	Phtalate de butylbenzyle
BBP-D4-Ring	Phtalate de butylbenzyle deutéré
CAµG	Charbon actif en micro-grain
CAP	Charbon actif en poudre
CIEAU	Centre d'information sur l'eau
CMR	Cancérigène, mutagène, reprotoxique
CNRS	Centre national de la recherche scientifique
COD	Carbone organique dissous
COFRAC	Comité français d'accréditation
COP	Carbone organique particulaire
COT	Carbone organique total
CSTB	Centre scientifique et technique du bâtiment
CV	Coefficient de variation
d10	Premier décile
d90	Neuvième décile
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCE	Directive cadre sur l'eau
DCO	Demande chimique en oxygène
DEHP	Phtalate de di-(2-éthylhexyle)
DEP	Phtalate de diéthyle
DGS	Direction générale de la santé
DnBP	Phtalate de di-n-butyle
DnBP-D4-Ring	Phtalate de di-n-butyle deutéré
ECHA	Agence européenne des produits chimique
EIL	Essais inter-laboratoires
EMA	Ecart maximal admissible
FBA	Facteur de bioaccumulation
FBC	Facteur de bioconcentration
GC	chromatographie en phase gazeuse (ou gas chromatography en anglais)
HP	Heptylphénol
INSEE	Institut national de la statistique et des études économiques
LCPP	Laboratoire central de la Préfecture de police
Leesu	Laboratoire eau environnement et systèmes urbains
MES	Matières en suspension
MS	Spectrométrie de masse (ou mass spectrometry en anglais)
NQE	Norme de qualité environnementale
NP	Nonylphénols (isomères de 4-NP)
NP1EC	Acide nonylphénoxy acétique
NP2EC	Acide nonylphénoxyéthoxy acétique
NP1EO	Nonylphénol monoéthoxylé
NP2EO	Nonylphénol diéthoxylé
NTK	Azote total réduit
OP	Octylphénol

OP1EO	Octylphénol monoéthoxylé
OP2EO	Octylphénol diéthoxylé
PAE	Phtalates (ou Phthalic acid ester)
PNEC	Concentration sans effet probable(ou Predicted No Effect Concentration en anglais)
Q1	Premier quartile
Q3	Troisième quartile
SABM	Substance acitve au bleu de méthylène - détergent
STEP	Station d'épuration
SEDIF	Syndicat des eaux d'Île-de-France
SEVESC	Société des Eaux de Versailles et de Saint-Cloud
SIAAP	Service public de l'assainissement francilien ex syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne
SIM	Single ion monitoring
SPE	Extraction sur phase solide (ou *solid phase extraction* en anglais)

Table des matières

Remerciements 3

Résumé 5

Publications et communications 7

Liste des abréviations 10

Table des matières 12

Liste des figures 17

Liste des tableaux 19

Liste des annexes 22

Introduction générale 23

Partie 1 : Généralités sur les alkylphénols et les phtalates 27

Chapitre 1 : Présentation des alkylphénols 29

1. Généralités 29

1.1. Structures et nomenclature 29

1.2. Propriétés physico-chimiques 30

1.3. Utilisation et origines 30

1.4. Ubiquité 31

2. Voies d'exposition et toxicité 31

2.1. Voies d'exposition chez l'Homme 31

2.2. Perturbations endocriniennes et CMR 32

3. Comportement en milieu naturel 33

3.1. Biodégradation et photodégradation 33

3.2. Accumulation 35

4. Réglementation 36

Chapitre 2 : Présentation des phtalates 39

1. Généralités 39

1.1. Structures et nomenclature 39

1.2. Propriétés physico-chimiques 39

1.3. Utilisations et origines 40
1.4. Ubiquité 41
2. Voies d'exposition et toxicité 42
2.1. Voies d'exposition chez l'Homme 42
2.2. Perturbations endocriniennes et CMR 44
3. Accumulation en milieu naturel 44
4. Réglementation 45
Partie 2 : Les rejets domestiques 47
Chapitre 1 : Les rejets d'eaux usées 49
1. Les eaux pluviales 49
2. Les eaux industrielles 50
3. Les eaux domestiques 52
3.1. Répartition des volumes d'eaux composant les rejets domestiques 52
3.2. Paramètres physico-chimiques 54
3.3. Contamination en polluants organiques 56
Chapitre 2 : Matériels et méthodes 61
1. Sites et stratégie d'échantillonnage 61
1.1. Caractéristiques démographique des volontaires 61
1.2. Techniques d'échantillonnage 62
2. Méthodes analytiques 64
2.1. Conditionnement du matériel 65
2.2. Procédure d'extraction 66
2.3. Quantification par GC-MS 67
2.4. Performances analytiques 69
Chapitre 3 : Résultats et interprétations 75
1. Etude des paramètres généraux 75
1.1. Spécificité de la vaisselle manuelle 75
1.2. Interprétation des résultats des paramètres généraux 76
1.3. Eau grise reconstituée 81

2. Etude des alkylphénols et phtalates 82
2.1. Occurrences 82
2.2. Concentrations 83
2.3. Distribution des composés au sein de chaque famille 88
2.4. Répartition dissous/particulaire 89
2.5. Flux 93
2.6. Les eaux vannes 96
Chapitre 4 : Origine des alkylphénols et des phtalates dans les eaux grises 99
1. Méthodologie pour déterminer l'origine des phtalates et alkylphénols 99
1.1. Collecte des eaux issues de lave-linge 99
1.2. Collecte des eaux générées par les douches 100
2. Résultats et interprétations 100
2.1. Méthode de calcul 100
2.2. Les paramètres généraux 101
2.3. Les alkylphénols et les phtalates 101
Chapitre 5 : Réutilisation des eaux grises 107
1. Etat de l'art sur la réutilisation des eaux grises 107
2. Matériel et méthode 111
2.1. Déroulement de l'étude 112
2.2. Paramètres étudiés 113
3. Résultats et interprétation 114
3.1. Analyses des paramètres généraux 114
3.2. Analyses des alkylphénols 117
3.3. Analyses des phtalates 119
Bilan sur les eaux grises 123
Partie 3 : Du réseau au milieu récepteur 127
Chapitre 1 : Fonctionnement d'un système d'assainissement 129
1. Le réseau d'assainissement 129
2. Les stations d'épuration 130

2.1. La réglementation 130
2.2. Caractéristiques des eaux en entrée de station d'épuration 132
2.3. Les différents traitements 133
3. Les alkylphénols et les phtalates dans le système d'assainissement 138
3.1. Dans le réseau d'assainissement 138
3.2. Dans les eaux de stations d'épuration 139
3.3. Dans les boues des stations d'épuration 146
Chapitre 2 : Méthode d'analyses et sites d'échantillonnage 151
1. Méthodes analytiques 151
1.1. Les eaux résiduaires 151
1.2. Développement de l'extraction des AP et des PAE dans les boues 152
1.3. Performances analytiques 159
2. Sites de prélèvements 163
2.1. Réseau d'assainissement 163
2.2. Emissaires 164
2.3. Station d'épuration 165
Chapitre 3 : les alkylphénols et les phtalates dans l'assainissement francilien 171
1. Le réseau d'assainissement 171
1.1. Alkylphénols et phtalates dans les eaux 171
1.2. Alkylphénols et phtalates dans les boues 174
2. Les émissaires 175
2.1. Paramètres globaux dans les eaux des émissaires 175
2.2. Alkylphénols et phtalates dans les eaux des émissaires 177
Chapitre 4 : Abattement des AP et PAE au sein des stations d'épuration 181
1. Le traitement en stations d'épuration 181
1.1. Les eaux brutes 181
1.2. Le Pré-traitement 182
1.3. Le traitement primaire 183
1.4. Le traitement secondaire 185

1.5. Bilan sur la filière eau « conventionnelle » 190

2. Le traitement tertiaire – procédé CarboPlus® 193

3. Alkylphénols et phtalates dans les boues 194

3.1. Les alkylphénols 195

3.2. Les phtalates 198

4. Comparaison entre les flux abattus dans les eaux usées et les flux retrouvés dans les boues 199

Efficacité du système d'assainissement 201

Conclusion générale et perspectives 203

Références bibliographiques 206

Annexes 220

Annexes 221

Abstract 252

Liste des figures

Figure 1 : Compartiments étudiés pour évaluer les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par les alkylphénols et phtalates 25
Figure 2 : Dégradation des éthoxylates du NP (d'après Omeroglu et Sanin, 2014) 34
Figure 3 : Biodégradation du NP selon Gabriel et al. (2008) 35
Figure 4 : Voies d'exposition chez l'Homme (Zolfaghari et al., 2014) 43
Figure 5 : Niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires 59
Figure 6 : Localisation des points de prélèvement en Île-de-France 61
Figure 7 : Méthode de prélèvement des eaux grises 64
Figure 8 : Nettoyage et protection de la verrerie 66
Figure 9 : Concentrations en MES (a) et NTK (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90) 78
Figure 10 : Concentrations en DCO (a) et DBO5 (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90) 79
Figure 11 : Concentrations en COT (d10-Q1-médiane-Q3-d90) 79
Figure 12 : Teneurs en COP (a) et concentrations en COD (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90) 80
Figure 13 : Occurrence des alkylphénols et des phtalates (en%) dans les eaux grises 83
Figure 14 : Répartition des phtalates au sein de chaque type d'eau grise (en %) 89
Figure 15 : Répartition des phtalates entre les phases dissoute et particulaire (en %) 90
Figure 16 : Répartition du nonylphénol entre les phases dissoute et particulaire (en %) 90
Figure 17 : Log Kd = f (log Kow) pour les eaux grises 92
Figure 18 : Log Koc = f (log Kow) pour les eaux grises 93
Figure 19 : Flux des phtalates par type d'eau grise 94
Figure 20 : Flux en nonylphénols par type d'eau grise 95
Figure 21 : Comparaison des flux en alkylphénols et phtalates dans les eaux grises et les eaux domestiques (données tirées de Bergé 2012) 96
Figure 22 : Décomposition des sources possibles de contamination des rejets de lave-linge et de douche 99
Figure 23 : Méthode de calcul des concentrations en AP et PAE au sein des échantillons collectés pour chaque type d'eau 101
Figure 24 : Schéma des sources et des réutilisations possibles d'eaux grises (source : ANSES, 2015) 109
Figure 25 : Fonctionnement général d'Aquasim (source : www.cstb.fr) 112
Figure 26 : Cuve de 1 m3 pour la récupération d'eau issue de la laverie et de douches 112
Figure 27 : Salle de laverie au sein du bâtiment Aquasim 113
Figure 28 : Point de prélèvements situé au fond des cuves 113
Figure 29 : Evolution des concentrations en MES dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 115
Figure 30 : Evolution de la DCO dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps . 115
Figure 31 : Evolution de la DBO5 dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 116
Figure 32 : Evolution du COT dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 116
Figure 33 : Evolution du NTK dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 117
Figure 34 : Evolution des concentrations du NP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 118
Figure 35 : Evolution des concentrations de l'OP dans les eaux de lave-linge au cours du temps 118
Figure 36 : Evolution des concentrations du DEP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 119
Figure 37 : Evolution des concentrations du BBP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 120
Figure 38 : Evolution des concentrations du DEHP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps 120

Figure 39 : Nos apports sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires 125
Figure 40 : Exemple des traitements mis en œuvre au sein d'une station d'épuration (source : INRS, 2014) 134
Figure 41 : Principe de la décantation lamellaire 135
Figure 42 : Décanteur lamellaire Densadeg® (Degrémont) 135
Figure 43 : Traitement par biofiltration dans la station d'épuration de Seine Centre (source Rocher et al., 2006) 136
Figure 44 : Traitement des boues de station d'épuration (Perez-Fabiel, 2009) 138
Figure 45 : Niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises à la station d'épuration 149
Figure 46 : Protocole d'extraction des AP et des PAE en matrice aqueuse 152
Figure 47 : Répartition des fréquences d'apparition des techniques d'extraction des AP et des PAE dans la bibliographie 154
Figure 48 : Teneurs des AP et des PAE dans les boues de réseau d'assainissement (en µg/g.ms) 156
Figure 49 : Teneurs en AP et PAE dans les boues en fonction de quatre solutions d'extraction 158
Figure 50 : Teneurs en AP et PAE en fonction du pourcentage de méthanol dans la solution d'extraction 159
Figure 51 : Rendements d'extraction pour les alkylphénols et les phtalates (en %) 161
Figure 52 : Evolution théorique du rendement d'extraction en fonction du temps 161
Figure 53 : Evolution des rendements d'extraction a) des AP et b) des PAE en fonction du temps (en %) 162
Figure 54 : Rendement d'extraction des AP et des PAE en fonction de leurs log Kow 163
Figure 55 : Implantation des émissaires en Île-de-France (site internet du SIAAP) 164
Figure 56 : Présentation du traitement de la filière « eau » dans Seine Centre (source SIAAP) 166
Figure 57 : Schéma de fonctionnement du pilote CarboPlus® (Rocher et al., 2015) 166
Figure 58 : Schéma de la filière de traitement des boues des STEP du SIAAP (site Internet du SIAAP) 168
Figure 59 : Répartitions des AP et des PAE entre phases dissoute (D) et particulaire (P) en entrée et sortie de traitement primaire 185
Figure 60 : Evolution des répartitions dissous-particulaire des AP et des PAE au cours des différents étages du traitement secondaire 189
Figure 61 : Suivi des concentrations du DEHP en fonction a) de la DCO et b) des MES pour les différents étages du traitement secondaire 189
Figure 62 : Evolution de la distribution des PAE au cours des différentes étapes de traitement de Seine Centre 192
Figure 63 : Corrélation entre la concentration de DEHP et la DCO 192
Figure 64 : Teneurs (en µg/g.ms) des AP et des PAE au cours des traitements des boues dans différentes STEP du SIAAP 196
Figure 65 : Teneurs du NP dans les boues de stations d'épuration (µg/g.ms) 197
Figure 66 : Evolution des teneurs de DEHP (en µg/g.ms) au cours des différents traitements 198
Figure 67 : Décomposition des douches 203
Figure 68 : Décomposition des lave-linge 204
Figure 69 : Synthèse sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires 205

Liste des tableaux

Tableau 1 : Formules développées des alkylphénols 29
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des alkylphénols (source : Lardy-Fontan, 2008, Cladière, 2012) 30
Tableau 3 : Effets provoqués par les alkylphénols d'après Mill et Chichester (2005) (source : Lardy-Fontan, 2008) 33
Tableau 4 : Facteur de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) chez des espèces aquatiques pour les alkylphénols (tiré de Bergé, 2012) 36
Tableau 5 : Formules développées des principaux phtalates rencontrés dans l'environnement (Bergé et al., 2013a) 39
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des phtalates 40
Tableau 7 : Production mondiale de phtalate 40
Tableau 8 : Exemples d'utilisation des phtalates 41
Tableau 9 : Effets provoqués par les phtalates (Hervé-Bazin et al., 2004) 44
Tableau 10 : Facteur de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) chez des espèces aquatiques pour les phtalates (tiré de Bergé, 2012) 45
Tableau 11 : Concentrations moyennes en alkylphénols et en phtalates dans les différentes eaux industrielles européennes (en µg/l) 51
Tableau 12 : Flux médians (en kg/an) en phtalates et en alkylphénols dans les rejets industriels (Bergé, 2012) 52
Tableau 13 : Consommation et composition des eaux domestiques en fonction des pays 52
Tableau 14 : Volume d'eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en l/j/habitant) 54
Tableau 15 : Rejets domestiques : paramètres généraux valeurs moyennes (min-max) 54
Tableau 16 : Paramètres généraux des différentes eaux grises (valeurs moyennes ± écart-type, valeurs moyennes, min-max) 56
Tableau 17 : Concentrations en alkylphénols et phtalates (en µg/l) dans les eaux domestiques (valeurs moyennes, min-max) 57
Tableau 18 : Caractéristiques démographiques des foyers participant à l'étude 62
Tableau 19 : Normes d'analyses des paramètres étudiés 65
Tableau 20 : Conditions chromatographiques 68
Tableau 21 : Ions spécifiques pour la quantification et qualification des alkylphénols et phtalates 69
Tableau 22 : Rendements des extractions des AP et des PAE (en %) (Source : Bergé, 2012) 71
Tableau 23 : Z-score du LCPP aux EIL sur les AP et PAE 73
Tableau 24 : Cas particulier des eaux grises issues de la vaisselle manuelle (valeurs moyennes, min-max) 75
Tableau 25 : Paramètres généraux pour toutes les eaux grises (moyenne, min-max) 76
Tableau 26 : Comparaison des PG dans les échantillons franciliens par rapport aux échantillons intra-foyer (moyenne, min-max, CV) 81
Tableau 27: Caractéristiques de l'eau grise « re-constituée » 82
Tableau 28 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) en fonction des méthodes de vaisselle manuelle (médiane, d10-d90) 84
Tableau 29 : Concentrations pour les différentes eaux grises en µg/l 86
Tableau 30 : Concentrations (en µg/l) pour les différentes eaux grises au sein d'une même famille par type d'eau 87
Tableau 31 : Concentration en AP et PAE pour les eaux grises re-constituées parisiennes, des eaux grises suédoises et des eaux domestiques parisiennes (en µg/l) 88
Tableau 32 : Pourcentages des polluants sous phase dissoute dans les eaux grises et domestiques (moyenne, min-max) 91
Tableau 33 : Teneurs pour les différentes eaux grises en µg/g.ms (médiane, d10-d90) 92

Tableau 34 : Comparaison entre flux médians et flux moyens dans les différentes eaux grises (en µg/j/hab) 95
Tableau 35 : Concentration en µg/l des AP et des PAE dans les eaux vannes et des eaux d'une fosse toutes eaux (moyenne, min-max) 97
Tableau 36 : Concentrations en µg/l des AP et des PAE dans les différentes eaux domestiques 98
Tableau 37 : Comparaison des paramètres généraux dans les eaux grises en fonction des différentes études (moyenne; min – max) 101
Tableau 38 : Comparaison des concentrations (en µg/l) en AP et en PAE dans les eaux grises en fonction des différentes études (moyenne; min - max) 102
Tableau 39 : Concentration des AP et des PAE de chaque sources potentielle de contaminaton dans les douches (en µg/l) 102
Tableau 40 : Contribution (en %) de chaque sources potentielles de contaminaton dans les douches (moyenne, min-max) 103
Tableau 41 : Concentrations des AP et des PAE de chaque sources potentielle de contaminaton dans les lave-linge (en µg/l) 104
Tableau 42 : Contribution (en %) de chaque sources potentielles de contaminaton dans les lave-linge (moyenne, min-max) 105
Tableau 43 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) obtenues après les différents lavages succesifs (moyenne, min-max) 106
Tableau 44 : Réglementations internationales pour la réutilisation des eaux grises et comparaison avec les caratéristiques des eaux grises parisiennes 109
Tableau 45 : Caractéristiques des eaux grises en entrée et sortie des divers traitements envisagés pour les eaux grises (Anses 2015), les intervalles correspondent aux valeurs min-max 110
Tableau 47 : Programmes de lavage et produits nettoyants utilisés par la laverie d'Aquasim 113
Tableau 51 : Valeurs réglementaires pour les paramètres généraux dans les rejets de station d'épuration (source : arrêté du 22 juin 2007) 131
Tableau 52 : Fréquences d'analyse en fonction de la taille de la station et des paramètres (en nombre de prélèvements par an) 132
Tableau 53 : Caractéristiques des eaux en entrée de station d'épuration 133
Tableau 54 : Concentrations des AP et des PAE dans les réseaux d'assainissement (en µg/l) 139
Tableau 55 : Concentrations en PAE dans les eaux de stations d'épuration (en µg/l) 141
Tableau 56 : Abattement des PAE dans les stations d'épuration (en %) 142
Tableau 57 : Abattement des PAE au cours du traitement secondaire (en % par rapport à l'apport en entrée de traitement) 143
Tableau 58 : Concentrations en AP en station d'épuration (en µg/l) 144
Tableau 59 : Abattement des AP dans les stations d'épuration (en %) 145
Tableau 60 : Teneurs en PAE dans les boues de station d'épuration (en µg/g.ms) 147
Tableau 61 : Teneurs en AP dans les boues de station d'épuration (en µg/g.ms) 147
Tableau 62 : Techniques utilisées pour l'extraction des AP et des PAE 153
Tableau 63 : Comparaison des techniques d'extraction en fonction du temps nécessaire et du volume de solvant utilisé 154
Tableau 64 : Solvants utilisés pour l'extraction des AP et des PAE dans la littérature 155
Tableau 65 : Fréquence d'utilisation des solvants dans la littérature (en %) 157
Tableau 66 : Teneurs en AP et PAE dans les boues brutes et teneurs théoriques dans les boues dopées (en µg/g.ms) 160
Tableau 67 : Rendement d'extraction des AP et PAE (en %) 162
Tableau 68 : Concentrations en AP et PAE dans les eaux usées des Hauts-de-Seine (en µg/l) 172
Tableau 69 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) dans les différents types d'eaux usées (médiane, min-max) 173
Tableau 70 : Flux en AP et PAE dans les eaux usées des Hauts-de-Seine (en mg/j/hab) 173
Tableau 71 : Flux médians en AP et PAE dans les différents types d'eaux usées (en mg/j/hab) 174
Tableau 72 : Teneurs en AP et PAE dans les boues de bassin de dessablement de Paris (en µg/g.ms) 174

Tableau 73 : Paramètres généraux pour les eaux usées dans les émissaires de Seine Aval 176
Tableau 74 : Paramètres généraux dans les émissaires de Seine Aval (source : SIAAP) 176
Tableau 75 : Evolution de la qualité des eaux usées dans les émissaires de Seine Aval entre 2011 et 2015 (moyenne ± ecart-type) 176
Tableau 76 : Concentration en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en µg/l) 177
Tableau 77 : Evolution des concentrations (en µg/l) en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (moyenne ± écart-type) 178
Tableau 78 : Flux en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en mg/j/hab).... 179
Tableau 79 : Evolution des flux en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en mg/j/hab) 179
Tableau 80 : Concentration moyenne (+ écart type) pour les eaux usées dans les émissaires de Seine Aval et en entrée de station d'éuration de Seine Centre 181
Tableau 81 : Concentrations (en µg/l) et teneurs (e µg/g.ms) en AP et PAE dans les émissaires de Seine Aval et en entrée de station d'éuration de Seine Centre (moyenne ± écart-type)..... 182
Tableau 82 : Abattement des paramètres généraux au niveau du prétraitement 182
Tableau 83 : Concentrations des AP et des PAE ainsi que leur abattement au niveau du prétraitement (en µg/l) 183
Tableau 84 : Abattement des paramètres généraux au niveau du traitement primaire 183
Tableau 85 : Concentrations des AP et des PAE et leur abattement au niveau du traitement primaire 184
Tableau 86 : Suivi des paramètres généraux au niveau des trois étages de la biofiltration de Seine Centre 186
Tableau 87 : Suivi des concentrations en AP et en PAE au niveau des trois étages de la biofiltration de Seine Centre 186
Tableau 88 : Réglementation et résultats obtenus sur la station de Seine Centre..... 190
Tableau 89 : Concentrations des AP et des PAE (en µg/l) et leur abattement au sein de Seine Centre 191
Tableau 90 Concentrations en AP et PAE (en µg/l) et abattements par le traitement tertiaire avec du CAP à 10 g/m^3 194
Tableau 91 : abattements moyens des AP et PAE par le traitement tertiaire avec du CAµG à 20 g/m3 et 10 g/m3 194
Tableau 92 : Concentrations en µg/l des AP en entrée de STEP par rapport aux centrats et condensats (moyenne, min-max) 197
Tableau 93 : Concentrations en µg/l des PAE en entrée de STEP par rapport aux centrats et condensats (moyenne, min-max) 199
Tableau 94 : Comparaison des flux des AP et PAE retrouvés dans les boues et ceux abattus dans les eaux usées (moyenne ± écart types) 199

Liste des annexes

Annexe 1 : Manuel de prélèvement pour la récupération des eaux grises..... 221
Annexe 2 : Fiche de validation de la LQ pour l'OP dans la phase dissoute..... 227
Annexe 3 : Carte de suivi du NP en gamme basse 228
Annexe 4 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche 229
Annexe 5 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche 230
Annexe 6 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche 231
Annexe 7 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge 232
Annexe 8 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge..... 233
Annexe 9 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge 234
Annexe 10 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo 235
Annexe 11 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo 236
Annexe 12 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo ... 237
Annexe 13 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols 238
Annexe 14 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols 239
Annexe 15 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols 240
Annexe 16 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle . 241
Annexe 17 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle 242
Annexe 18 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle..... 243
Annexe 19 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs » 244
Annexe 20 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs »..... 245
Annexe 21 : Concentrations particulaire (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs »..... 246
Annexe 22 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bacs » 247
Annexe 23 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bacs »..... 248
Annexe 24 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bacs »..... 249
Annexe 25 : nombre annuel d'échantillons journaliers non conformes toléré (source : MEDAD, 2007) 250

Introduction générale

Les alkylphénols (AP) et les phtalates (PAE), bien que purement anthropiques, sont présents dans toutes les matrices environnementales. Un certain nombre de travaux (Vethaak et al., 2005, Wang et al., 2008, Salapasidou et al., 2001, Bergé et al., 2012, Bergé et al., 2013b) ont démontré leur caractère ubiquiste et leur omniprésence dans l'atmosphère, les eaux naturelles, les sols et les organismes vivants de tout genre (algues, poissons, mammifères…). Ce constat est problématique du fait du caractère toxique de ces composés. En effet, les alkylphénols et les phtalates sont classés dans la catégorie des perturbateurs endocriniens pouvant entrainer une malformation des appareils génitaux, une baisse de fertilité ou la féminisation de populations… Cependant, malgré leur toxicité, les alkylphénols et les phtalates sont utilisés dans des produits de la vie quotidienne.

Afin de protéger les individus et l'environnement, les alkylphénols et les phtalates sont réglementés aux niveaux européen et français. Certains alkylphénols, comme le nonylphénol, et des phtalates comme le phtalate de di-n-butyle, le phtalate de butylbenzyle et phtalate de di-(2-éthylhexyle) sont interdits notamment dans les cosmétiques et dans les produits de puériculture. Concernant la protection de l'environnement, deux alkylphénols et un phtalate sont listés dans la directive cadre sur l'eau (DCE), version 2000, et conservés dans la version de 2013. Cette directive a pour objectif le retour au bon état chimique et écologique des cours d'eaux européens en diminuant puis éliminant les substances dangereuses dans l'environnement.

Cependant, afin de limiter ces rejets dans l'environnement, il est indispensable de connaître les sources de rejets en alkylphénols et en phtalates dans l'environnement. Les travaux de Bergé et al. (2014) ont permis de démontrer que les flux d'alkylphénols et de phtalates provenaient à moins de 5 % des rejets des industriels. Bien que ces travaux aient démontré la faible importance des rejets industriels et la nécessité d'étudier les eaux usées domestiques afin de réduire les transferts vers le milieu naturel, à ce jour, une seule étude a quantifié ces micropolluants dans les deux types d'eaux composant les rejets domestiques, c'est-à-dire les eaux grises et les eaux vannes. Palmquist et Hanaeus (2005) ont démontré que les alkylphénols et les phtalates présents dans les eaux usées domestiques provenaient principalement, voire exclusivement pour certains phtalates, des eaux grises.

Les travaux sur les alkylphénols et les phtalates n'ont pas permis, jusqu'à maintenant, de répondre à certaines questions concernant l'origine de ces composés dans le réseau d'assainissement et leur devenir en station d'épuration. Ces travaux avaient pour but de combler ces lacunes.

Ce mémoire est constitué en trois parties :

- Un état de l'art des connaissances sur les AP et les PAE ;
- Une étude des rejets domestiques ;
- Le suivi des alkylphénols et des phtalates dans le système d'assainissement (réseau et station d'épuration).

La première partie sur l'état de l'art des AP et des PAE est constituée de deux chapitres, le premier traite des alkylphénols tandis que le second concerne les phtalates. L'objectif de ces chapitres est de

faire un rapide bilan des connaissances physico-chimiques et toxicologiques sur les alkylphénols et les phtalates. Durant les dernières décennies, les gouvernements européens se sont rendu compte de la toxicité des AP et des PAE et de la nécessité de réglementer leurs usages. Ces deux chapitres dressent également un bilan de la réglementation établie pour ces deux familles de composés.

La seconde partie est axée sur l'étude des rejets domestiques et a pour but d'augmenter nos connaissances sur les origines des AP et des PAE. Cette partie est composée de cinq chapitres. Tout d'abord, le premier chapitre détaille les connaissances collectées dans la littérature sur la caractérisation des eaux domestiques et leurs contaminations en micropolluants. Le deuxième chapitre détaille la méthodologie mise en place afin de collecter et d'analyser les différents types d'eaux grises ainsi que les eaux vannes. Puis le troisième chapitre caractérise les eaux grises grâce à l'étude des paramètres généraux et détaille, pour la première fois, la contamination en AP et PAE de chacune des eaux grises et l'importance de ces dernières dans la contamination des eaux usées. Le quatrième chapitre poursuit la démarche lancée dans les chapitres précédents en allant plus loin dans la recherche de l'origine de ces micropolluants. En effet, en se basant sur les résultats du troisième chapitre, une étude a été menée afin de mieux cerner comment les particuliers contaminent les eaux grises. Pour finir, les travaux présentés dans le cinquième chapitre sont une application concrète de ce que peut permettre la caractérisation des eaux grises. Un pilote de traitement des eaux grises a été étudié et les résultats comparés aux normes internationales en vigueur.

La dernière partie de ce mémoire concerne le suivi des AP et PAE dans les eaux usées franciliennes, en analysant les eaux de la sortie des foyers des particuliers jusqu'en sortie de station d'épuration. Cette partie se compose de quatre chapitres. Tout comme pour les rejets domestiques, le premier chapitre consiste en un état de l'art afin de rassembler les connaissances sur les micropolluants dans les eaux usées ainsi que celles sur leur abattement en station d'épuration. Le deuxième chapitre détaille la stratégie expérimentale mise en œuvre. Pour finir, les chapitres 3 et 4 fournissent les résultats de ces travaux. Le troisième chapitre montre l'évolution des flux en AP et PAE dans les émissaires franciliens entre 2011 et 2015 et donne les teneurs en AP et PAE dans les boues de bassin de dessablement. Le dernier chapitre s'intéresse à l'efficacité des stations d'épuration vis-à-vis des AP et les PAE. Leurs abattements dans les traitements primaire et secondaire sont déjà connus. Cependant ni l'impact du prétraitement ni le comportement des AP et des PAE au cours des différents étages de la biofiltration ou encore l'effet de la mise en place d'un traitement tertiaire par absorption sur charbon actif n'avaient été étudiés jusqu'à présent. Pour finir, les teneurs dans les boues de station d'épuration et l'impact des traitements de ces boues sont détaillés.

Pour souligner les apports de nos travaux, un bilan synoptique a été rédigé à chaque fin de chapitre. Parallèlement, l'évolution des connaissances sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par les AP et PAE, illustrée par le DEHP, est reprise sous forme de fil rouge tout au long du manuscrit.

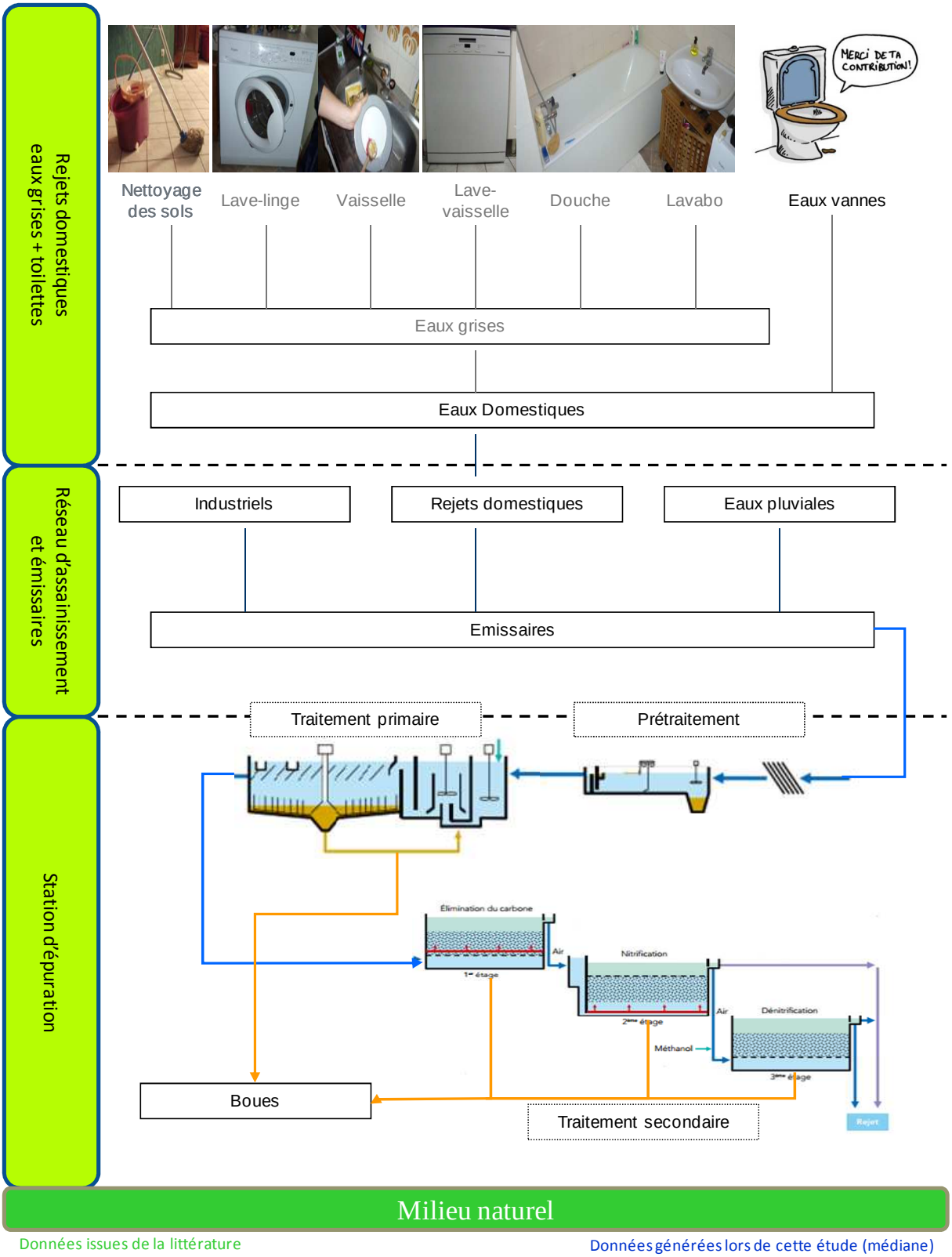


Figure 1 : Compartiments étudiés pour évaluer les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par les alkylphénols et phtalates

Partie 1 : Généralités sur les alkylphénols et les phtalates

Chapitre 1 : Présentation des alkylphénols

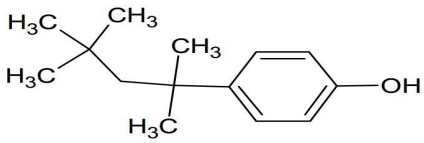
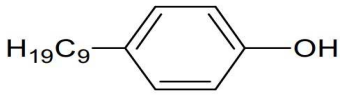
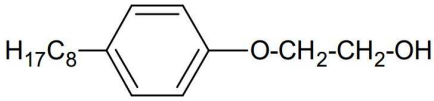
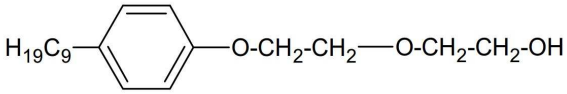
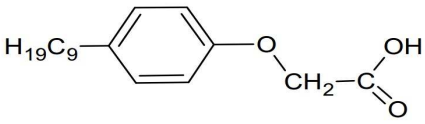
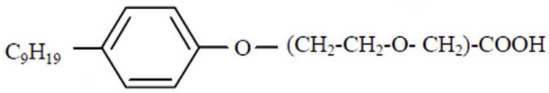
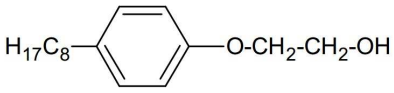
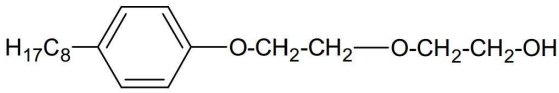
Afin de réaliser cet état de l'art des propriétés physico-chimiques, de la toxicité et du comportement en milieu naturel, quatre thèses récentes s'articulant sur l'analyse des alkylphénols ont été plus particulièrement étudiées, à savoir les travaux de Lardy-Fontan (2008), Gilbert-Pawlik (2011), Cladière (2012), Bergé (2012).

1. Généralités

1.1. Structures et nomenclature

Les alkylphénols sont des composés possédant un noyau benzénique portant une fonction alcool et une chaîne carbonée avec un nombre d'atomes de carbone variable. Le nonylphénol (NP) ne correspond pas à une seule molécule mais plutôt à un ensemble d'isomères de tous les alkylphénols avec neuf carbones dans la chaîne alkyle. D'après Guenther et al. (2006), il existerait au total 211 nonylphénols. Au contraire du NP, le terme 4-t-octylphénol (qui sera appelé OP dans le reste du manuscrit) ne correspond qu'à une seule molécule.

Tableau 1 : Formules développées des alkylphénols

Composé	Acronymes	Formule développée
4-tert-octylphénol	4-t-OP	
4-Nonylphénol	4-NP	
Nonylphénol monoéthoxylé	NP1EO	
Nonylphénol diéthoxylé	NP1EO	
Acide nonylphénoxy acétique	NP1EC	
Acide nonylphénoxyéthoxy acétique	NP2EC	
octylphénol monoéthoxylé	OP1EO	
octylphénol diéthoxylé	OP2EO	

Les composés listés dans le Tableau 1 sont les composés les plus retrouvés dans l'environnement (Bergé et al., 2012). En plus du NP et de l'OP, sont répertoriés les composés les plus utilisés dans l'industrie. Les alkylphénols ethoxylés (APnEO) sont des composés comprenant une tête polaire hydrophile non chargée de type (CH2-CH2-O) et d'une partie hydrophobe (formée par le groupe benzénique et la chaîne alkyle) (Gilbert-Pawlik, 2011). Du fait de leur structure, ces composés sont donc des molécules amphiphiles et peuvent donc être utilisées comme surfactant non ionique.

1.2.Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 2 présente les propriétés physico-chimiques des alkylphénols et des d'alkylphénols ethoxylés. Les masses molaires sont comprises entre 206 et 308 g/mol. D'après l'INERIS, ces faibles masses placent les alkylphénols dans les composés organiques dits légers et peu complexes (Cladière, 2012). Du fait de leur solubilité, comprise entre 3,0 et 13,2 mg/l, les alkylphénols sont des composés moyennement solubles dans l'eau. En ce qui concerne les logKow et les logKoc, les valeurs sont très proches d'un composé à l'autre puisque les logKow ne varient que de 4,0 à 4,5 et les logKoc de 5,18 à 5,46. Ces valeurs relativement élevées indiquent que les alkylphénols auront tendance à se fixer sur les MES et les sédiments.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des alkylphénols (source : Lardy-Fontan, 2008, Cladière, 2012)

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/l à 20 °C)[a]	LogKow[b]	LogKoc[c]
4-t-OP	$C_{14}H_{22}O$	206,3	12,6	4,1	5,18
4-NP	$C_{15}H_{24}O$	220,3	5,4	4,5	5,39
NP_1EO	$C_{17}H_{26}O_2$	281,4	3,0	4,1	5,46
NP_2EO	$C_{19}H_{32}O_3$	308,5	3,4	4,2	5,18
OP_1EO	$C_{17}H_{26}O_3$	250	8,0	4,1	
OP_2EO	$C_{18}H_{30}O_3$	294	13,2	4,0	

a : Ahel et Giger, 1993a, b : Ahel et Giger, 1993b, c : Ferguson et al., 2001

1.3.Utilisation et origines

Les alkylphénols et leurs éthoxylates n'ont pas de sources naturelles connues. Leur présence dans le milieu naturel est exclusivement due à l'activité anthropique (Environnement Canada et santé Canada, 2001). Grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, les alkylphénols peuvent être utilisés comme surfactant, émulsifiant, dispersant et agents mouillants dans de nombreuses applications (Bergé et al., 2012). Les trois principales sources de production sont, par ordre d'importance :

1. La production d'alkylphénols éthoxylés. Il s'agit de l'utilisation la plus courante du 4-NP puisqu'elle représente entre 54 et 60 % de l'utilisation de cette molécule (Cladière, 2012) ;

2. La production de résine. Cette utilisation représenterait 40 % de l'utilisation total du 4-NP (Cladière, 2012). Ces résines peuvent ensuite être utilisées dans l'industrie pétrolière ou comme additifs dans des colorants, encres et peintures ou encore pour améliorer les performances des plastiques comme le PVC (Gilbert-Pawlik, 2011, Cladière, 2012) ;

3. La production d'oximes phénoliques servant à la purification du minerai de cuivre (Gilbert-Pawlik, 2011, Cladière, 2012).

D'après l'INERIS (2011), les éthoxylates d'alkylphénols sont quant à eux utilisés dans différents secteurs industriels comme la production de papier et de pâte à papier, l'industrie textile, les matériaux du génie civil, les tanneries, etc. On les retrouve également dans les :

- Détergents industriels et domestiques ;
- Peintures ;
- Produits phytosanitaires et biocides ;
- Engrais.

Cependant, la présence d'alkylphénol dans la majeure partie de ces utilisations est réglementée depuis 2005 (*cf* paragraphe réglementation). Ces nombreuses applications permettent d'expliquer l'ubiquité des alkylphénols dans l'environnement.

1.4. Ubiquité

Dans leur état de l'art, Bergé et al. (2012) ont démontré l'ubiquité des alkylphénols dans tous les compartiments environnementaux (atmosphère, eaux naturelles, eaux résiduaires, sédiments et sols). Leur présence dans l'air peut être générée par diverses sources comme le trafic routier, les procédés industriels, l'incinération de déchets d'ordures ménagères, les procédés employés par les stations d'épuration et le chauffage domestique. Sur les 8 références étudiées, Bergé et al. (2012) soulignent que les concentrations en NP dans l'atmosphère sont comprises entre 0,10 et 95,0 ng/m^3 et celles en éthoxylates entre 0,02 et 22,2 ng/m^3. Les eaux pluviales et les eaux de ruissellement sont quant à elles également contaminées par les alkylphénols avec des flux pouvant atteindre 190 µg/m^2/an. En réseau d'assainissement unitaire, ces eaux de ruissellement sont ensuite mélangées avec les eaux usées industrielles et domestiques avant d'atteindre les stations d'épuration. Au niveau international, les eaux en entrée de station d'épuration ont des concentrations en NP comprises entre 0,3 et 430 µg/l, avec pour médiane 9,61 µg/l. Alors qu'en sortie les concentrations diminuent pour atteindre la médiane de 1,28 µg/l (0,03 – 200 µg/l). Par la suite ces eaux sont rejetées dans le milieu naturel. D'après les 41 publications étudiées par Bergé et al. (2012), les eaux naturelles sont aussi contaminées par le NP avec des concentrations oscillant entre 0,01 µg/l et 45,0 µg/l (médiane à 0,33 µg/l). Cependant, en se basant sur l'historique des contaminations en AP dans le milieu récepteur, Bergé et al. (2012) constatent une tendance à la baisse des concentrations notamment depuis l'an 2000, une explication serait l'implémentation de la directive cadre sur l'eau[1]. Le cas de la rivière Glatt en Suisse est une parfaite illustration de l'impact de la réglementation sur les concentrations en NP puisqu'il est possible de noter une forte diminution des concentrations en NP dans ces eaux entre 1983 et 2006. Une diminution significative des teneurs en AP a également été constatée dans les sols européens entre 1990 et 2008 (Bergé et al., 2012).

2. Voies d'exposition et toxicité

2.1. Voies d'exposition chez l'Homme

En plus des répercussions sur l'environnement et sur les organismes vivants, la forte ubiquité des alkylphénols conduit l'Homme à une exposition quasi inévitable. Trois voies d'expositions sont

[1] Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

possibles : l'ingestion (nourriture, boisson…), l'inhalation (air, poussière…) et le contact cutané (cosmétiques, détergents, textiles…).

Du fait de leur présence dans le milieu naturel, les alkylphénols sont retrouvés dans divers organismes vivants (poissons, algues, crustacés) et par conséquent dans les aliments. En fonction des études, les teneurs en NP dans les aliments sont très variables allant de 0,1 µg/kg à 235,5 µg/kg (Bergé, 2012). En outre, du NP a été retrouvé dans du lait maternel à 56,3 µg/l (Ademollo et al., 2008). Cependant d'après cette même étude, la quantité de NP ingérée par le nourrisson via le lait maternel serait comprise entre 0,9 et 3,9 µg/kg/j, c'est-à-dire inférieure à la limite de 5 µg/kg/j préconisée par l'Institut Danois de Toxicologie et de Sûreté (Bergé, 2012). L'alimentation à elle seule ne permettrait pas de dépasser les seuils limites de contamination en NP (Ademollo et al., 2008). Cependant, Berryman et al. (2003) ont démontré que l'inhalation, bien que voie mineure, permettrait des apports pouvant atteindre des valeurs d'environ 0,07 mg/kg/j uniquement avec les peintures en aérosols et les produits de nettoyage domestiques. Ces valeurs peuvent être plus importantes encore en raison de la contamination de l'air intérieur et des poussières. Rudel et al. (2003) ont ainsi mesuré des teneurs maximales en NP dans les poussières de 8,68 µg/g et dans l'air de 430 ng/m^3. Concernant l'exposition par contact cutané, Berryman et al. (2003) ont démontré l'impact de l'utilisation par les particuliers de produits comme les parfums, les produits hydratants, les maquillages, les déodorants, détergents et autres produits de nettoyage. Le contact peut aussi se faire de façon indirecte par la sorption de NP provenant des lessives sur les textiles (Bergé, 2012).

2.2. Perturbations endocriniennes et CMR

Les alkylphénols sont reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens avec un effet inversement proportionnel à la longueur de la chaîne éthoxylée (Ying, 2006). C'est-à-dire que le NP a une toxicité supérieure à celle des éthoxylates d'alkylphénols. Cette toxicité est visible à de très faibles concentrations, et ce malgré des pouvoirs œstrogènes de 104 à 106 fois plus faibles que celui du 17β-oestradiol (hormone naturelle). En effet les LC_{50}, c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle 50 % des organismes étudiés meurent, sont comprises entre 1,4 µg/l pour les poissons (poisson tueur) et 27 µg/l pour les algues (Lardy-Fontan, 2008, Gilbert-Pawlik, 2011). Cependant, les alkylphénols peuvent agir à plus faibles doses comme perturbateurs endocriniens. Le Tableau 3 liste des effets observés des alkylphénols sur quatre poissons différents. En étudiant ces effets, il est possible de se rendre compte qu'ils sont tous d'ordre sexuel, soit en modifiant les organes, soit en diminuant la différenciation sexuelle ou en diminuant la fertilité. Cependant, les effets du NP et de l'OP ne touchent pas exclusivement la reproduction. Cladière (2012) mentionne des difformités anatomiques au niveau du foie, des reins et des branchies (Bhattacharya et al., 2008) mais aussi une perturbation du fonctionnement enzymatique, du système immunitaire (Bhattacharya et al., 2008) et du développement embryonnaire chez divers organismes aquatiques (Zhang et al., 2003). Des tests de toxicité chronique ont permis de définir des PNEC (Predicted No Effect Concentration), c'est-à-dire la plus forte concentration de la substance sans risque pour l'environnement, de 0,33 µg/l pour le NP et de 0,06 µg/l pour l'OP. Des effets du NP et de l'OP ont aussi été observés chez les mammifères. La présence de NP dans les organismes diminuerait sensiblement le nombre de spermatozoïdes par millilitre de sperme et induirait aussi une diminution de leur mobilité (El-Dakdoky et Helal, 2007). En outre, le NP et l'OP pourraient avoir des effets sur la prostate (cancer, prolifération de cellules et inhibition d'activité) (Wetherillet al., 2002; Lee et al., 2003) mais ils seraient aussi suspectés d'être une cause du cancer du sein chez la femme (Vivacqua et al., 2003).

Enfin, les alkylphénols perturberaient aussi le bon fonctionnement du système immunitaire et du système cérébral chez les souris (Han et al., 2002; Jie et al., 2010). En outre, la commission européenne a classé le NP comme composé SGH 08 (toxique, très toxique, nocif, irritant) c'est-à-dire matières à risques respiratoire ou cancérigène ou mutagène ou pour la reproduction (INERIS, 2011).

Tableau 3 : Effets provoqués par les alkylphénols d'après Mill et Chichester (2005) (source : Lardy-Fontan, 2008)

Effets observés	Molécule ciblé	Espèce	Nombre de référence
Réduction de la production d'œuf	Nonylphénol	*Pimephales promelas*	1
Sexe ratio	Nonylphénol	*Medaka*	1
Réduction de l'indice gonado somatique	Nonylphénol	*Oncorhynchus mykiss*	1
	Octylphénol	*Oncorhynchus mykiss*	1
Diminution du comportement sexuel	Octylphénol	*Medaka*	1
		Guppies	1
Intersexe gonadique	Octylphénol	*Medaka*	1
Diminution de la fertilité des oeufs	Octylphénol	*Medaka*	1
Diminution des caractères sexuels	Nonylphénol	*Pimephales promelas*	1
Diminution de la ponte et de la viabilité des oeufs	Nonylphénol	*Oncorhynchus mykiss*	1
Difformités physiques	Octylphénol	*Medaka*	1
Altération des concentrations plasmatiques en stéroïdes	Nonylphénol	*Oncorhynchus mykiss*	1

3. Comportement en milieu naturel

3.1. Biodégradation et photodégradation

Le temps de demi-vie des nonylphénols dans les eaux de surface a été estimé à 150 jours via la biodégradation (INERIS, 2011). Cependant cette vitesse est variable et dépendante de la température et de l'agitation de l'eau. La biodégradation des nonylphénols se déroule en deux étapes (Omeroglu et Sanin, 2014) : la biodégradation primaire et la biodégradation ultime. La biodégradation primaire est illustrée Figure 2 Deux processus peuvent expliquer cette dégradation : la dégradation non oxydative et la dégradation oxydative. La première consiste en des raccourcissements successifs d'un ou deux groupements éthoxylés de la chaîne carbonée. Les produits majoritaires de cette dégradation sont le NP1EO et le NP2EO. En condition aérobie, la dégradation consiste en une rapide oxydation de la chaine éthoxylée transformant ainsi les NPnEO en NPnEC. D'après la littérature, ces deux processus pourraient se réaliser en même temps (Warhust, 1995, Jonker et al., 2001). Quel que soit le procédé employé, le produit de dégradation ultime de cette première étape est le NP (Omeroglu et Sanin, 2014). La deuxième étape consiste en la dégradation du NP en molécule de CO_2 et de H_2O. De nombreuses bactéries du type *Sphingomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Acinobacter baumannii* et divers champignons peuvent réaliser cette dégradation mais uniquement lorsque le taux d'oxygène est suffisamment important (Lardy-Fontan, 2008, Cladière 2012). Le procédé de dégradation est illustré Figure 3.

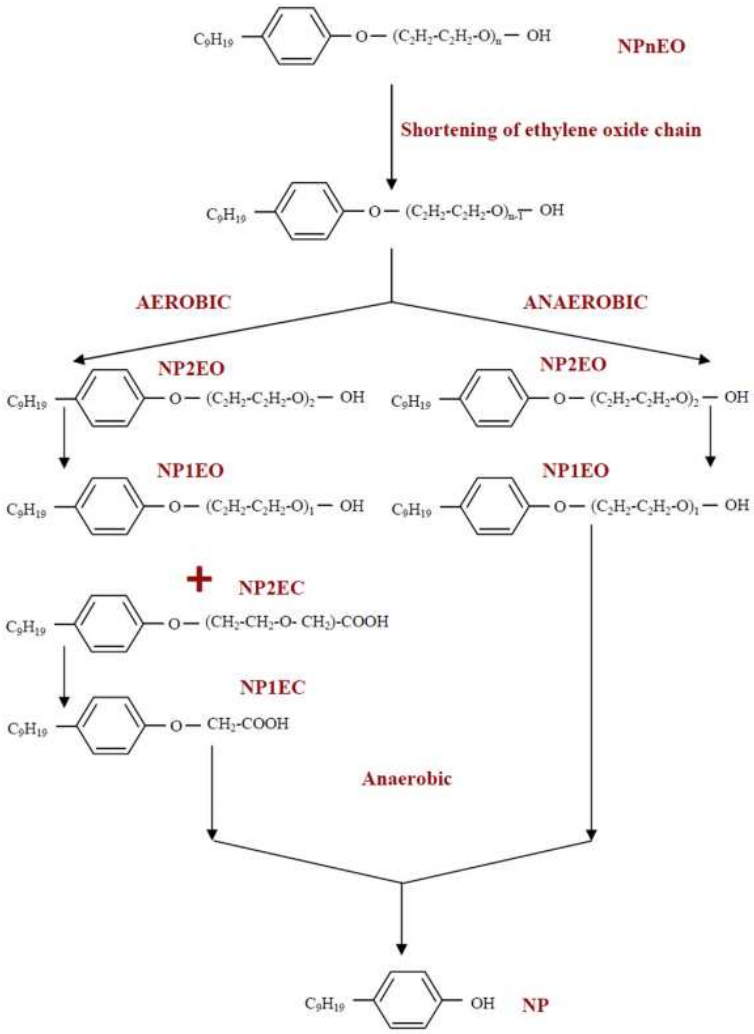


Figure 2 : Dégradation des éthoxylates du NP (d'après Omeroglu et Sanin, 2014)

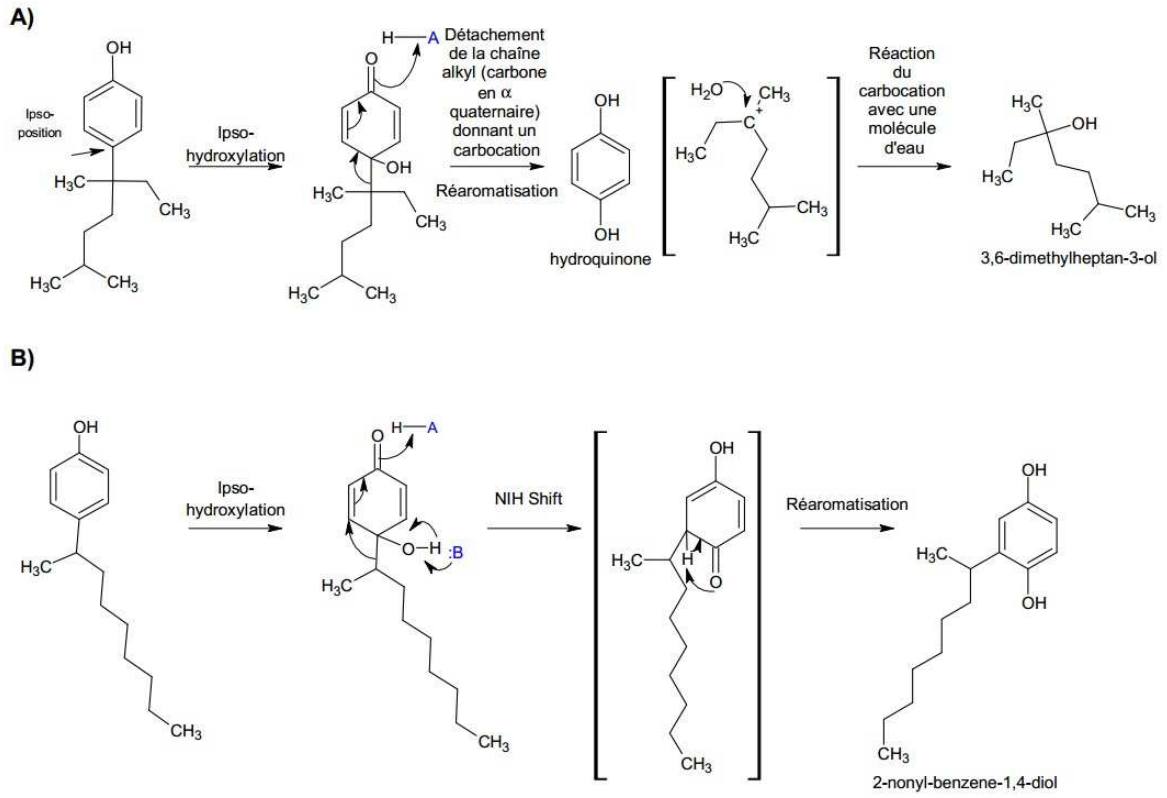


Figure 3 : Biodégradation du NP selon Gabriel et al. (2008)

Bien que la dégradation des OPnEO n'ait pas été autant étudiée que celle des NPnEO, il semblerait qu'ils présentent des comportements similaires à ceux des NPnEO (Loyo-Rosales et al., 2007, Koh et al., 2008). Concernant la photodégradation, Chen et al. (2007) ont démontré que, dans les eaux de surface d'un lac, un temps de demi-vie de seulement 10 à 15 h a été obtenu dans les 20 premiers centimètres d'eau. Puis plus la profondeur était importante et plus le temps de demi-vie augmentait en raison de la plus faible pénétration des rayons lumineux.

3.2.Accumulation

Contrairement à la dégradation qui permet la diminution des concentrations en AP dans le milieu naturel, il existe des phénomènes d'accumulation au sein des organismes vivants appelés bioconcentration et bioaccumulation. La bioconcentration est l'absorption d'un contaminant à partir du milieu ambiant et son accumulation à une concentration supérieure à celle présente dans l'environnement. La bioaccumulation est quant à elle l'absorption d'un contaminant résultant en son accumulation dans les tissus d'un organisme vivant. Le contaminant peut être absorbé directement à partir du milieu (eau, air, sol) ou par la consommation de proies contaminées. Au vu de leur log Kow, de modéré à fort, les AP devraient avoir tendance à s'accumuler dans les graisses des organismes vivants (Cladière, 2012).

Le Tableau 10 montre de fortes variations des facteurs de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) d'une étude à l'autre. Les valeurs de FBC sont calculées en divisant la concentration du composé dans l'organisme par la concentration dans le milieu alors que les valeurs de FBA sont calculées en divisant la concentration du composé dans l'organisme par la concentration du composé dans son alimentation. D'après leTableau 4, il est possible de noter de fortes variations entre les FBC en fonction des organismes. Les organismes offrant les plus forts FBC sont les

microalgues avec un FBC de 6940 puis l'épinoche (poisson de petite taille) avec un FBC de 1250. Concernant les FBA, à l'exception de la moule bleue, les valeurs obtenues sont faibles (< 100).

Tableau 4 : Facteur de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) chez des espèces aquatiques pour les alkylphénols (tiré de Bergé, 2012)

Espèce	Molécule ciblée	FBC	FBA	Référence
Lepomis macrochirus (perche-soleil bleue)	NP	*220*	*87*	Brooke, 1993 Liber et al., 1999
Oncorhynchus mykis (truite arc-en-ciel)	NP NP_1EO NP_2EO	*24-98* - -	*6* *3* *0,8*	Ahel et Giger, 1993b Lewis et Lech, 1996
Salmo salar (saumon atlantique)	NP	*75-235*	-	McLeese et al., 1980
Barbus barbus (barbeau fluviatile)	NP NP_1EO NP_2EO	- -	*15* *19* *37*	Ahel et Giger, 1993b
Leuciscus cephalus (chevaine)	NP NP_1EO NP_2EO	*7* *1* *2*	-	Ahel et Giger, 1993b
Mytilus edulis (moule bleue)	NP NP_1EO NP_2EO	*1,4-7,9* - -	*340* *170* *100*	Granmo et al., 1991 Ekelund et al, 1990
Gasterosteus aculeatus (épinoche)	NP	*1250*	-	Ekelund et al., 1990
Isochrysis Galbana (microalgue)	NP	*6940*	-	Correa-Reyes et al., 2007
Cladophora glomerata (algue verte)	NP NP_1EO NP_2EO			Ahel et Giger, 1993b
Pimephales promelas (tête de boule)	NP	*245-380*	-	Snyder et al., 2001

4. Réglementation

Le NP et l'OP sont réglementés dans divers textes nationaux et internationaux. La première référence aux alkylphénols est visible dans la convention OSPAR[2] (pour Oslo Paris) qui a pour but la protection et la gestion de l'Atlantique Nord-Est et de ces ressources. Cette convention, intégrant 15 pays dont la France, préconisait dès 1992 d'abandonner l'usage des NPnEO dans les agents de nettoyage domestiques et industriels. En outre, le NP et l'OP ont été classés parmi les 33 substances de l'annexe X de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de 2000[1], puis dans sa version de 2013, comme substance dangereuse prioritaire (NP) et substance dangereuse (OP). Cette directive, ayant pour but le retour au bon état écologique des eaux superficielles et souterraines, recommande la réduction des rejets dans le milieu naturel de ces 33 substances. Cette directive est complétée par la directive 2008/105/CE[3] qui fixe des normes de qualité environnementale (NQE). C'est-à-dire les concentrations maximales admissibles dans les cours d'eaux. Les limites fixées sont une concentration moyenne annuelle de 0,3 µg/l pour le NP et de 0,1 µg/l pour l'OP. Par la suite, et afin

[2] Site internet du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie : http://www.developpement-durable.gouv.fr/OSPAR-une-convention-pour-gerer.html visité le 23/09/2015

[3] Directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

de diminuer les rejets en NP et OP, la directive européenne 2003/53/CE [4]interdit la commercialisation de produits contenant des concentrations en NP et/ou en NPnEO supérieures ou égales à 0,1 % en masse pour les usages suivants :

- nettoyage industriel et institutionnel (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- produits de nettoyage domestique ;
- traitement des textiles et cuirs (sauf si certains traitements sont mis en place) ; produits de traitement des trayons (médecine vétérinaire) ;
- usinage des métaux (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- fabrication de papier et de pâte à papier ;
- produits cosmétiques et d'hygiène corporelle (sauf spermicides) ;
- coformulants dans les pesticides et les biocides (les pesticides bénéficiant d'une autorisation nationale échappent à cette disposition jusqu'à expiration de leur autorisation).

Enfin, la Directive 2005/80/CE[5] et le règlement (CE) N°1223/2009[6] portant sur les cosmétiques interdissent l'usage du NP dans la composition des cosmétiques.

Au niveau national, afin de diminuer les rejets de substances dangereuses et d'atteindre les objectifs de la DCE, la circulaire du 04 février 2002[7] avait pour but de rechercher les rejets de substances dangereuses dans l'environnement et si besoin de prendre les dispositions nécessaires pour réduire ces rejets. Au vu de cette réglementation, toutes les installations classées devaient réaliser des analyses dans leurs rejets d'eaux usées afin d'en définir les concentrations en substances dangereuses. L'action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau a été élargie en 2009 à toutes les ICPE françaises soumises à autorisation avec la circulaire du 5 janvier 2009[8].

[4] Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment)

[5] Directive 2005/80/CE de la commission du 21 novembre 2005 portant modification de la directive 76/768/CEE du Conseil relative aux produits cosmétiques en vue de l'adaptation au progrès technique de ses annexes II et III

[6] Règlement (CE) N°1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques

[7] Circulaire du 04/02/02 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées

[8] Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation

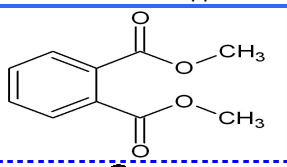
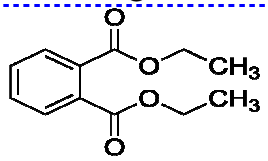
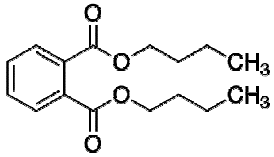
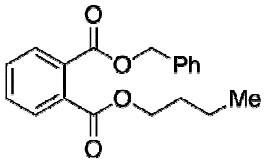
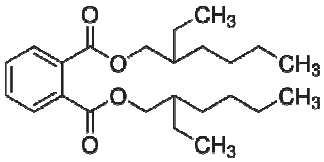
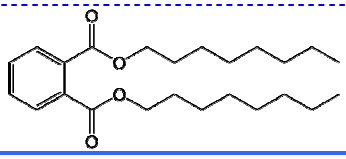
Chapitre 2 : Présentation des phtalates

1. Généralités

1.1.Structures et nomenclature

Les esters d'acide phtalique ou phtalates (PAE) sont issus de l'estérification d'un acide phtalique et d'un ou plusieurs alcools. Les phtalates sont donc composés d'un cycle benzénique et de deux groupements carboxylates en position ortho et para. Les phtalates peuvent être soit symétriques, c'est-à-dire que les alcools utilisés sont identiques donnant par exemple le phtalate de diméthyle (DMP), le phtalate de diéthyle (DEP), soit dissymétriques comme le phtalate de butylbenzyl (BBP). Les phtalates les plus rencontrés dans l'environnement sont illustrés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Formules développées des principaux phtalates rencontrés dans l'environnement (Bergé et al., 2013a)

Composé	Acronyme	Formule développée
Phtalate de diméthyle	DMP	
Phtalate de diéthyle	DEP	
Phtalate de di-n-butyle	DnBP	
Phtalate de butylbenzyle	BBP	
Phtalate de di-(2-éthylhexyle)	DEHP	
Phtalate de di-n-octyle	DnOP	

1.2.Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 6 résume certaines propriétés physico-chimiques des phtalates. Les masses molaires varient entre 194 g/mol (DMP) et 390 g/mol (DEHP et DnOP), ce qui comme pour les alkylphénols, placent les phtalates parmi les composés organiques légers et peu complexes. Le composé avec la solubilité la plus faible est le DEHP (3 µg/l) et, à l'opposé, le composé le plus soluble est le DMP avec une solubilité de $4{,}2.10^3$ mg/l. Le DMP est le composé avec le logKow (1,60) le plus faible, il devrait avoir peu tendance à s'adsorber sur les particules. Le DEP possède également un logKow < 3 alors

que le DnBP et le BBP possèdent des logKow moyens : 4,57 et 4,84, respectivement. Le DEHP et le DnOP, au contraire, ont des logKow élevés : 7,50 et 8,10 respectivement. Ils devraient présenter une plus grande affinité pour les particules. Les logKoc suivent les mêmes tendances que les logKow.

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des phtalates

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/l à 20 °C)[a,b]	LogKow[a,b]	LogKoc[a,b]
DMP	$C_{10}H_{10}O_4$	194,2	$4{,}2.10^{3}$	1,60	1,57
DEP	$C_{12}H_{14}O_4$	222,2	$1{,}1.10^{3}$	2,42	2,10
DnBP	$C_{16}H_{22}O_4$	278,4	1,1.101	4,57	3,80
BBP	$C_{19}H_{20}O_4$	312,4	2,7	4,84	4,02
DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	390,6	$3{,}0.10^{-3}$	7,50	5,22
DnOP	$C_{24}H_{38}O_4$	390,6	$22{,}0.10^{-3}$	8,10	5,30

a : Staples et al., 1997, b : Bergé et al., 2013a

1.3.Utilisations et origines

Les phtalates sont produits depuis les années 60. Leur production mondiale a fortement augmenté entre 1975 et 2006, passant de 1,8 million de tonnes en 1975 (Vitali et al., 1997) à 4,3 millions de tonnes en 2006 (Peijnenburg et Struijs, 2006). Le Tableau 7 liste les productions de PAE dans le monde. Clairement, le DEHP est le phtalate le plus utilisé dans le monde.

Tableau 7 : Production mondiale de phtalate

Composé	Production (tonnes/an)	Année de production	Site de production	Référence
DEP	11 800	1988	USA	Kamrin et Mayor, 1991
	10 000	1999	UE	Chemical-Daily, 2001
	700	1999	Japon	Chemical-Daily, 2001
DBP	26 000	1998	UE	EU, 2001a
BBP	45 000	1994-97	UE	EU 2001b
DEHP	595 000	1997	UE	EU 2001c
	750 000	2001	UE	Hervé-Bazin et al., 2001
	1 000 000	2006	UE	Peijnenburg et Struijs, 2006
	60 000	1997	France	EU, 2001c
	260 259	1998	Japon	Tanaka et al., 2001
Total	1 800 000	1975	Monde	Vitali et al., 1997
	3 000 000	2001		Hervé-Bazin et al., 2001
	4 300 000	2006		Peijnenburg et Struijs, 2006

Plus de 95 % du DEHP est utilisé comme plastifiant dans l'industrie des polymères plus particulièrement dans la fabrication du PVC (INERIS, 2005). Cependant, l'importance du DEHP comme plastifiant est en forte décroissance depuis les années 60, période à laquelle le DEHP représentait 80 % des plastifiants, pour atteindre environ 50 % dans les années 90 et finalement 30 % en 2002 (INERIS, 2005). Cependant, malgré cette baisse, on retrouve encore des phtalates dans pratiquement tous les articles en PVC avec des teneurs pouvant dépasser les 50 % en masse (Hervé-Bazin et al., 2004). Les phtalates sont majoritairement utilisés comme :

- Additifs dans le Caoutchouc ;
- Plastifiants dans les peintures, laques, encres colles et adhésifs ;
- Antimoussants dans l'industrie papetière (INERIS, 2005)…

En complément de ces activités, le Tableau 8 liste les autres usages possibles des phtalates par l'industrie.

Tableau 8 : Exemples d'utilisation des phtalates

DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Insecticide Cosmétiques	Produits d'hygiènes Cosmétiques Composants automobiles Outils Emballages alimentaires	Cosmétiques Agents anti-moussants Adhésifs Encres pour imprimantes Insecticides Emballages plastiques	Revêtements de surfaces intérieures Mousses PVC Adhésifs et colles Composants automobiles Cosmétiques	Revêtements de surfaces intérieures Condensateurs Matériel médical Textiles et habillement Traitement de surfaces Cosmétiques Produits flexibles en PVC	Revêtements de surfaces intérieures Textiles et habillement Composants automobiles Cosmétiques

1.4.Ubiquité

Comme pour les alkylphénols, Bergé et al. (2013a) ont montré que les PAE sont présents dans tous les compartiments environnementaux (atmosphère, eau et sols). D'après l'INERIS (2005), les phtalates et plus particulièrement le DEHP seraient rejetés dans l'environnement via quatre sources :

- Lors de leur production ;
- Les usages industriels ;
- L'utilisation des produits finis ;
- Le relargage dû aux déchets ou à leurs traitements.

Le phtalate impactant le plus le compartiment atmosphérique est le DEHP avec une concentration médiane de 19,7 ng/m^3 suivi du DEP avec 8,7 ng/m^3 (Bergé et al., 2013a). Cependant, les contaminations sont variables et zone-dépendantes (urbaine, péri-urbaine, rurale). En effet, d'après Wang et al. (2008), les valeurs obtenues sont 3 fois plus élevées en zones urbaines qu'en zones péri-urbaines. En outre, Salapasidou et al. (2011) ont démontré l'importance du trafic routier sur la contamination de l'atmosphère en phtalates en obtenant des concentrations médianes de 19,4 ng/m^3 dans les zones avec un fort trafic alors qu'elles ne sont que de 2,80 ng/m^3 dans les zones industrielles. Les eaux pluviales sont elles aussi contaminées par les phtalates. Le DEHP est toujours le PAE le plus présent dans ces eaux avec des concentrations médianes de 0,77 µg/l (Bergé et al., 2013a). D'après Blanchard et al. (2003), les flux en DEHP dans les pluies atteindraient 274 µg/m^2/an. Entre 1979, avec l'étude de Sheldon et Hites (1979) sur les eaux de rivières nord-américaines, et 2012 avec les travaux de Zhang et al. (2012), au minimum 33 publications ont évoqué la quantification des PAE dans les eaux de surface. Les plages de concentrations obtenues sont très variables, allant de 0,01 µg/l jusqu'à 64,3 µg/l. La concentration médiane la plus élevée a été obtenue pour le DEHP (1,0 µg/l) et la plus faible pour le BBP (0,04 µg/l). Cependant, bien que de nombreuses études aient été réalisées sur les eaux de surface, peu d'entre elles se sont intéressées à la quantification des phtalates dans les matières en suspension. Entre 2005 et 2008, quatre publications fournissent des teneurs en PAE dans les MES (Vethaak et al., 2005, Peijnenburg et Sruijs, 2006, Sha et al., 2007 et Gasperi et al., 2008). Ces études ont démontré, qu'à l'exception du DEHP, les phtalates étaient présents dans les MES à des teneurs médianes ne dépassant pas 0,22 mg/kg.ms.

Le DEHP présentait quant lui des teneurs 20 fois plus élevées à 4,23 mg/kg.ms et un maximum de 630 mg/kg.ms.

2. Voies d'exposition et toxicité

2.1. Voies d'exposition chez l'Homme

Du fait de leur caractère ubiquiste, l'Homme est constamment en contact avec les phtalates. Comme l'indique la Figure 4, il est aussi bien exposé par inhalation, ingestion que contact cutané. Schettler (2015) a évoqué une quatrième voie d'exposition : l'injection intraveineuse. Concernant l'inhalation, les phtalates et notamment le DEHP sont fortement présents dans l'air intérieur des habitations aux USA à des valeurs comprises entre 77 et 1 439 ng/m^3 (Rudel et al., 2003). Une valeur similaire a été obtenue dans des habitations japonaises avec une concentration médiane de 110 ng/m^3 (Otake et al., 2004). D'après cette dernière étude, la valeur médiane en DEP serait similaire à celle du DEHP avec une concentration médiane de 100 ng/m^3, alors que la médiane en DBP serait plus élévée (390 ng/m^3). Sur la base de 22 m^3/j inhalés, Otake et al. (2004) ont calculé des flux médians de 2,2 µg/j de DEP, de 2,42 µg/j de DEHP et de 8,58 µg/j de DBP. En plus de la contamination de l'air intérieur, il est indispensable de prendre en compte la contamination des poussières. D'après Rudel et al. (2001), les poussières des habitations auraient des teneurs en PAE comprises entre 0,3 et 524 µg/g. Clausen et al. (2003) ont réalisé une recherche similaire dans les poussières des habitations et des écoles danoises aboutissant à des valeurs moyennes de 858 µg/g pour le DEHP, de 382 µg/g pour le DBP et de 121 µg/g pour le BBP. Les valeurs pour le DEHP étaient voisines de celles obtenues par Oie et al. (1997) dans les poussières d'habitations norvégiennes, avec des teneurs comprises entre 100 et 1610 µg/g. Oie et al. (1997) ont montré, grâce à ces valeurs, et en considérant le taux de particule dans l'air et un volume d'air inspiré de 14 m^3/j, que le flux moyen de DEHP inhalé par jour dû aux poussières était compris entre 0,3 et 1,18 µg/j soit légèrement plus faible que celui évalué par Otake et al. (2004).

Du fait de leur forte capacité à s'absorber sur les corps gras (beurre, lait, fromage…), l'ingestion d'aliments contaminés, notamment à cause des matériaux de conservation ou des emballages, serait la source principale d'exposition humaine (Bergé, 2012). Les teneurs obtenues sont très variables en fonction des aliments. Ainsi les aliments « gras » comme l'huile d'olive, les fromages et la viande contiendraient les teneurs les plus élevées en PAE pouvant atteindre 24.000 µg/g (Peters, 2006, Wormuth et al., 2006, Cavaliere et al., 2008, Dargnat et al., 2009). Dans l'ensemble, le DEHP est le PAE le plus présent, suivi du DnBP puis du BBP. Le DEP est quant à lui quantifié à des niveaux plus faibles (compris en 0 et 23 ng/g).

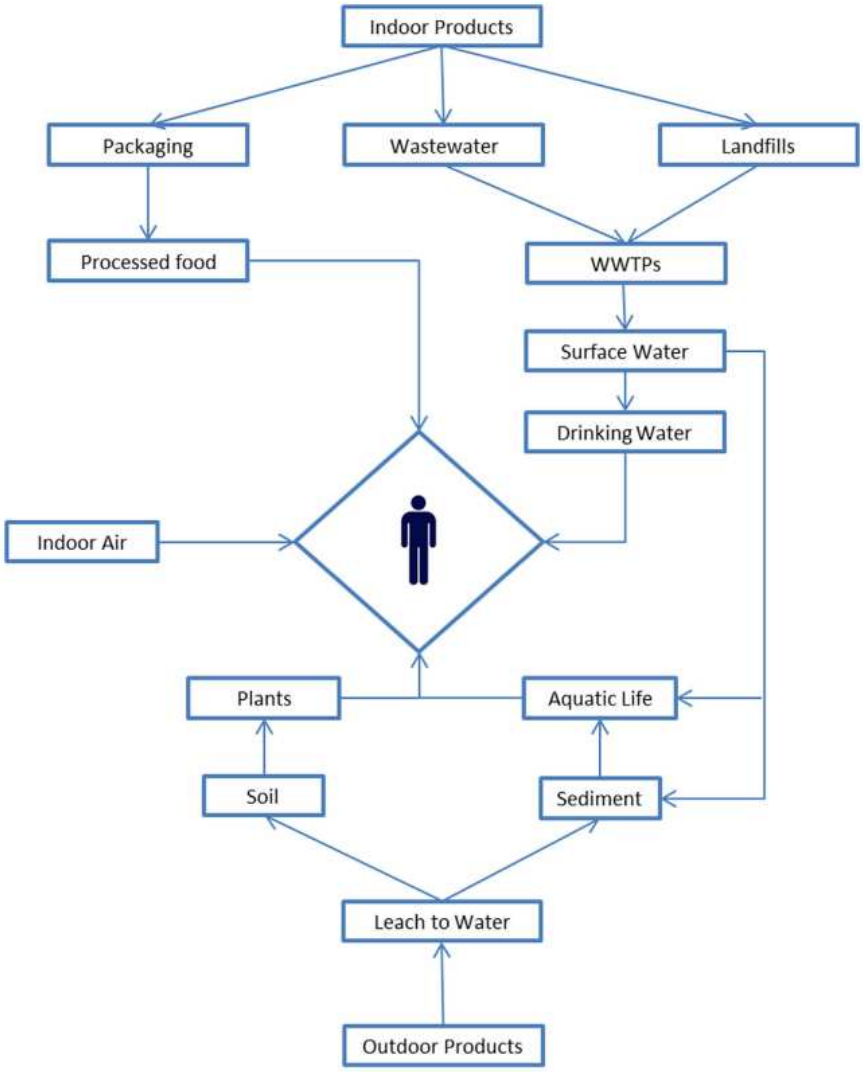


Figure 4 : Voies d'exposition chez l'Homme (Zolfaghari et al., 2014)

L'exposition par voie cutanée peut se faire directement par contact avec les phtalates contenus dans les vêtements, les cosmétiques, les crèmes solaires, les insecticides, les jouets, les pâtes à modeler ou les produits de nettoyage (Munksgaard, 2004). Cependant, pour qu'il y ait contamination, il est indispensable que le polluant passe au travers de l'épiderme. Or il a été démontré que le passage des phtalates au travers de la peau était généralement lent (Scott et al., 1997, Elsisi et al., 1989). Malgré cela, l'exposition cutanée au DEHP a été estimée à 9 µg/kg/j pour les enfants de 6 à 12 mois et de 1,5 µg/g/j pour ceux de 12 à 36 mois (Müller et al., 2003). Weschler et al. (2015) ont démontré dans leurs travaux, basés sur l'exposition de six volontaires au DEP et DnBP, que la contamination de l'Homme par voie cutanée était similaire à la voie par inhalation pour ces deux composés.

La dernière voie d'exposition est liée au matériel médical et aux intraveineuses. Cette exposition à particulièrement été étudiée au niveau des services de néonatologie. Les travaux de Green et al. (2005) ont mis en évidence des concentrations en MEHP, principal produit de dégradation du DEHP, à des concentrations médianes de 41 µg/l dans les urines de nouveaux nés placés dans des unités de soins intensifs. En outre, l'American Food and Drug Administration (FDA) a quantifié l'exposition au DEHP par transfusion sanguine à 8,5 mg/kg/j chez les adultes et à 22,6 mg/kg/j chez les nouveaux-nés (FDA, 2001).

2.2. Perturbations endocriniennes et CMR

Les phtalates sont reconnus comme perturbateurs endocriniens (Ema et al., 1995, Kavlock et al., 2002, Hervé-Bazin et al., 2004), pouvant provoquer une baisse de la fertilité et diverses malformations. Le Tableau 9 liste divers effets relevés chez des rats par Hervé-Bazin et al. (2004). Pour les trois phtalates étudiés, il existe une baisse avérée de la fertilité pouvant s'expliquer par un défaut d'implantation des ovocytes fécondés (Ema et al., 1995). De plus, une atrophie des testicules a été observée chez les rats, induisant une baisse de la différenciation sexuelle en raison d'une plus faible concentration en testostérone (Kavlock et al., 2002). Cette atrophie testiculaire pouvait atteindre dans certains cas les cellules de Sertoli. Ces cellules assurant la fonction nourricière et protectrice des spermatozoïdes sont indispensables à leur maturation et par conséquent à la fertilité chez le mâle (Richburg et Boekelheide, 1996). Pour finir, la présence de phtalates peut induire une baisse de la concentration de spermatozoïdes chez les rats (Moore et al., 2002). Les rongeurs ne sont pas les seuls organismes impactés par les phtalates. Une étude réalisée sur les saumons a démontré qu'en injectant du DEHP à une teneur de 1 500 mg/kg, une féminisation de la population était observée. En effet, alors que le groupe témoin était composé de 49 % d'organismes avec les caractéristiques des femelles, le groupe test en possédait 64 % (Norrgren et al., 1999). Concernant l'homme, des études ont montré un plus faible impact de certains phtalates comme le DnBP et le BBP. Cependant, le DEHP est encore considéré comme un composé à risque par l'INRS. Les préoccupations concernent principalement ses effets sur le développement du système reproducteur des enfants en bas âge devant être hospitalisés, mais aussi aux risques sur le développement des enfants lors de la grossesse ou de l'allaitement (Hervé-Bazin et al., 2004).

Tableau 9 : Effets provoqués par les phtalates (Hervé-Bazin et al., 2004)

Effets observés	DBP	BBP	DEHP
Atteinte testiculaire	Atteinte testiculaire, diminution de la concentration en spermatozoïdes chez le rongeur. Pas d'effet chez le chien	Atrophie testiculaire avec atteinte des cellules de Sertoli chez le rongeur	Atteinte testiculaire avec atteinte des cellules de Sertoli chez le rongeur. Pas d'effet chez le singe
Fertilité	Diminution de la fertilité chez le rat	Diminution de la fertilité chez le rat	Diminution de la fertilité chez le rat
Foetotoxicité / Tératogénèse	Malformations, résorptions, augmentation de la mortalité fœtale	Malformations, pertes post-implantatoires	Malformations, pertes post-implantatoires et mortalité fœtale

3. Accumulation en milieu naturel

Le Tableau 10 fournit les facteurs de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) des phtalates dans les organismes vivants. Concernant la bioaccumulation, nous remarquons l'absence de bioaccumulation des phtalates dans les mammifères et les invertébrés puisque la FBA la plus élevée est de seulement 0,24. Ces résultats sont très différents de ceux pour les AP qui avaient des FBA compris entre 0,8 et 340 (*cf*. Tableau 4). Au contraire, les FBC présentent une grande variabilité. En effet, le DEP et le BBP ont des valeurs de FBC similaires dans les organismes analysés alors que le DnBP et le DEHP ont des valeurs très disparates d'un composé à l'autre. Les écarts les plus importants sont observés pour le DEHP avec une valeur minimale de 114 (*lepomis macrochirus*) et une valeur maximale de 53 890 (*Oedogonium species*).

Tableau 10 : Facteur de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) chez des espèces aquatiques pour les phtalates (tiré de Bergé, 2012)

Espèce	Molécule ciblée	FBC	FBA	Référence
Mammifères (3 espèces)	DEP		*0,05*	HAZWRAP (1994)
	DnBP		*0,05*	
	BBP		*0,05*	
	DEHP		*0,05*	
Invertébrés (5 espèces)	DEP		*0,0024*	HAZWRAP (1994)
	DnBP		*0,24*	
	BBP		*0,12*	
	DEHP		*0,19*	
Poissons (5 espèces)	DEP	*120*		HAZWRAP (1994)
	DnBP	*5100*		
	BBP	*660*		
	DEHP	*310*		
Lepomis macrochirus (perche-soleil bleue)	DEP	*117*		Barrows et al. (1980)
	BBP	*663*		
	DEHP	*114*		
Daphnia magna (crustacé)	DEHP	*190 – 330*		Brown &Thompson (1982)
Pimephales promelas (poisson – Tête de boule)	DEHP	*553*		Caunter et al. (2004)
Gammarus pseudolimnaes (crustacé)	DnBP	*6700*		Mayer et Sanders (1973)
Selenastrum capricornutum (algue verte)	DnBP	*5475*		Casserly et al. (1983)
Oedogonium species (algue verte)	DEHP	*53890*		Metcalfe et al. (1973)
Chironomus plumosus (ver de vase)	DnBP	*714*		Mayer et Sanders (1973)
	DEHP	*350*		

4. Réglementation

Au regard des risques que représentaient les phtalates, la Commission européenne a décidé en 1999 de voter leur interdiction[9] temporaire, notamment le DnBP, le BBP et le DEHP, dans les jouets et article de puériculture en PVC. Cette décision sera ensuite actée par la Directive européenne 2005/84/CE[10]. De plus, tout comme le NP et l'OP, le DEHP a été classé parmi les 33 substances de l'annexe X de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de 2000[1], puis dans sa version de 2013, comme substance dangereuse prioritaire puis dans la directive 2008/105/CE[3] qui fixe des normes de qualité environnementale (NQE). La limite fixée pour le DEHP est de 1 µg/l comme concentration moyenne annuelle. Dès 2003, une nouvelle directive[11] interdit l'usage du DEHP dans les cosmétiques. Pour finir, la directive 2007/19/CE[12] définit les usages et les limites de migration spécifique, c'est-à-dire les

[9] Décision 1999/815/CE : Jouets et articles de puériculture en PVC souple contenant des phtalates

[10] Directive 2005/84/CE du parlement européen et du conseil du 14 décembre 2005 modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (phtalates dans les jouets et les articles de puériculture)

[11] Directive Européenne n°2003/15 du 27 février 2003 Du parlement européen et du conseil modifiant la directive 76/768/CEE du Conseil concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux produits cosmétiques

[12] Directive n° 2007/19/CE de la commission du 30 mars 2007 portant modification de la directive 2002/72/CE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et de la directive 85/572/CEE du Conseil fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la

valeurs maximales autorisées de passage d'un constituant d'un matériau dans le milieu avec lequel il est en contact, pour le DnBP, le BBP et le DEHP. Dans l'ensemble, il a été voté que ces composés ne pouvaient être utilisés que dans des produits pouvant être réutilisés et n'étant pas en contact avec des aliments gras. En outre, le produit final ne peut contenir plus de 0,1 % de DEHP et BBP, et 0,05 % de DnBP de la masse totale du produit. Pour finir , des limites de migration spécifiques ont été définies pour le BBP, le DEHP et le DnBP à, respectivement, 30 mg/kg, 1,5 mg/kg et 0,3 mg/kg. Au niveau national, le DEHP fait aussi partie des substances suivies dans l'action RSDE et est par conséquent listé dans la circulaire du 4 février 2002[13] puis celle du 5 janvier 2009[14].

migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

[13] Circulaire du 4 févier 2002 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées

[14] Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation

Partie 2 : Les rejets domestiques

Chapitre 1 : Les rejets d'eaux usées

Les eaux usées sont des eaux souillées qui doivent être collectées pour être traitées avant de pouvoir être déversées dans l'environnement ou utilisées par l'Homme. En milieu urbain elles sont composées majoritairement de trois types d'eaux : les *eaux pluviales* après ruissellement sur les chaussées ou les toitures, les *eaux rejetées par les industriels* (avec ou sans traitement) et les *eaux domestiques*. Toutes ces eaux se mélangent au sein des réseaux unitaires d'assainissement pour être traitées en station d'épuration. De nombreuses publications (Fauser et al., 2003, Marttinen et al., 2003, Vogelsang et al., 2006, Tan et al., 2007, Deblonde et al., 2011, Gao et al., 2014) détaillent la qualité de l'eau en entrée et en sortie de station d'épuration, mais peu d'entre elles (Vethaak et al., 2005, Bergé , 2012) évoquent les sources de pollution. Le but de ce chapitre est de dresser un bilan de la qualité des eaux usées vis-à-vis des paramètres globaux (pH, MES, DCO, DBO5, NTK…) et des phtalates et les alkylphénols.

1. Les eaux pluviales

Depuis quelques années, des études sur divers micropolluants, dont les alkylphénols et des phtalates, ont été réalisées. En Suède par exemple, Björklund et al. (2009) ont étudié les AP et les PAE dans les eaux de pluie. Les eaux ont été collectées sur trois sites différents, dans deux quartiers de Stockholm (Nyobohov et Skarpnäck) et un troisième à Garda. En tout, 13 évènements pluvieux ont été quantifiés (3 à Nybohov et 5 à Skarpnäck et Garda). Les concentrations en phtalates observées sont en majorité situées en-dessous de la limite de quantification (établie à 0,1 µg/l). Parmi les quatre phtalates étudiés dans ce mémoire, le DEHP présentait les concentrations mesurées les plus élevées (entre <1 et 5,0 µg/l) suivi du DnBP avec des concentrations allant jusqu'à 0,45 µg/l. Des résultats analogues en terme de nature des composés présents ont été observés sur les eaux de pluie suédoises (Kalmykova et al., 2013) et néerlandaises (Vethaak et al., 2005). Cependant les fréquences de détection et concentrations observées sont supérieures, atteignant en fréquence 91 % et en concentration 23 µg/l pour le DEHP pour les eaux suédoises (Kalmykova et al., 2013). L'étude réalisée aux Pays-Bas a démontré des occurrences encore plus élevées puisqu'elles sont de 100 % pour les 4 phtalates. Cependant les concentrations sont bien plus faibles qu'en Suède avec une médiane de 0,34 µg/l pour le DEP et de 0,77 µg/l pour le DEHP (Vethaak et al., 2005). En Ile-de-France, des études ont été menées afin de quantifier les AP et les PAE dans les eaux de ruissellement (Zgheib, 2009 et Bressy, 2010). Zgheib (2009) a réalisé des échantillonnages d'eaux pluviales sur cinq sites en région parisienne afin d'étudier différents schémas d'aménagement allant de la zone péri-urbaine (zone pavillonnaire) jusqu'à une zone fortement urbanisée (Paris). Le DEHP a été quantifié dans 100 % des échantillons d'eaux pluviales collectés (14 échantillons) avec des concentrations comprises entre 3 µg/l et 58 µg/l (Zgheib, 2009). Lors de cette étude, Zgheib (2009) a démontré que la différence de concentration observée dans les eaux de ruissellement était corrélée au degré d'urbanisation des divers lieux de prélèvement. En effet, les concentrations médianes sont deux fois plus élevées sur les sites urbains denses (environ 25 µg/l) que sur les sites pavillonnaires (12 µg/l) (Zgheib, 2009).

Pour les alkylphénols, le NP est le composé détecté dans le plus grand nombre d'événements pluvieux (environ 57 %) avec des concentrations pouvant atteindre 1,2 µg/l (Björklund et al., 2009). Tout comme pour les phtalates, les concentrations médianes obtenues dans les eaux pluviales suédoises par Kalmykova et al. (2013) sont supérieures et peuvent atteindre 7,3 µg/l pour le NP.

Concernant les travaux menés en Ile-de-France, Zgheib et al. (2012) observent des valeurs maximales encore plus élevées avec des concentrations en NP pouvant atteindre 9,2 µg/l. Cependant, tout comme pour les phtalates, les variations de concentrations en AP sont corrélées au niveau d'urbanisation de la zone de prélèvement. D'après Zgheib (2009), les eaux de ruissellement ont des concentrations en AP et en PAE supérieures dans les zones denses (4,52 µg/l en moyenne) par rapport aux zones pavillonnaires (0,55 µg/l en moyenne) et aux zones très denses comme Paris (0,58 µg/l). Concernant la distribution, les concentrations moyennes en NP sont de 5 à 30 fois supérieures aux concentrations en OP. Bressy (2010) a démontré le même phénomène lors de son étude sur les eaux pluviales. Au cours de cette dernière étude, Bressy s'est intéressée non seulement aux eaux de ruissellement de voiries mais également aux retombées atmosphériques et aux eaux de ruissellement des bâtiments. Les concentrations observées en NP sont plus faibles dans les retombées atmosphériques (0,17 µg/l) que dans les eaux de ruissellement des bâtiments (0,56 µg/l) et environ 10 fois plus faibles que celles observées dans les eaux de ruissellement de voiries (1,7 µg/l en moyenne) (Bressy, 2010).

2. Les eaux industrielles

Concernant les eaux industrielles, un nombre restreint d'études s'est intéressé à la caractérisation de ce type d'eaux (Balasubramami et al., 2014, Bergé et al., 2014, Bergé et al., 2013b, Sanchez-Avila et al., 2009, Vethaak et al., 2005,). Balasubramami et al. (2014) ont recherché la présence de PCB et quantifié les MES et le COT dans les eaux de rejets de six industries pétrochimiques proches de Houston dans le Texas. De ces résultats, il ressort une valeur en MES faible (entre 14 et 45 mg/l) ainsi qu'une concentration en COT faible mais très variable d'une industrie à l'autre (entre 1,5 et 34,5 mg/l).

Deux autres études se sont intéressées à la caractérisation des rejets industriels et notamment à la quantification des alkylphénols et des phtalates. Ces études ont été menées par Vethaak et al. (2005) sur 8 eaux industrielles belges et par Sanchez-Avila et al. (2009) sur des rejets industriels espagnols. Ainsi, Sanchez-Avila et al. (2009) ont caractérisé 4 eaux provenant de divers rejets industriels. Contrairement aux eaux belges, le composé majoritairement observé dans les eaux industrielles espagnoles est le DEP avec une concentration moyenne de 33,0 µg/l, vient ensuite le DEHP avec une concentration moyenne de 23,1 µg/l. Le DBP et le BBP n'ont pas été quantifiés du fait de concentrations inférieures aux LQ. Concernant les alkylphénols, de façon assez surpreante, l'OP et le NP ont des concentrations moyennes similaires (44,5 µg/l pour l'OP contre 51,7 µg/l pour le NP) mais l'OP présente une plus grande variabilité avec des concentrations comprises entre 0,18 et 114 µg/l (Sanchez-Avila et al., 2009). Dans les eaux belges (Vethaak et al., 2005), des différences nettes par rapport aux résultats de Sanchez-Avila et al. (2009) apparaissent. En effet, dans les travaux de Vethaak et al. (2005), le NP est très fortement majoritaire par rapport à l'OP (39,0 µg/l pour le NP contre 0,5 µg/l pour l'OP). Pour les phtalates, le composé majoritaire est le DEHP (19 µg/l) puis le DEP mais avec une concentration environ 5 fois plus faible (4,2 µg/l). En outre, contrairement aux observations de Sanchez-Avila et al. (2009), le DnBP et le BBP ont pu être quantifiés (à 2,2 et 0,5 µg/l, respectivement).

Pour la région parisienne, les volumes d'eaux usées générés par les industriels sont approximativement de 14 millions de m^3 par an, représentant moins de 2 % des eaux usées franciliennes (Bergé et al., 2014). Afin de caractériser les rejets industriels franciliens, aussi bien pour

les paramètres généraux (DCO, DBO5, MES, NTK) que pour les AP et les PAE, Bergé et al. (2014) ont étudié 11 secteurs d'activités. Ce sont en tout 101 prélèvements répartis sur 33 sites différents qui ont été réalisés. Parmi les secteurs étudiés : les industries du traitement des textiles, de production d'eau potable, les industries pharmaceutiques et les universités représentent environ 80 % des rejets totaux des industriels franciliens (Bergé et al., 2014, Bergé et al., 2013b). Il est intéressant de noter que les charges en DCO et en DBO_5 les plus importantes proviennent aussi de ces eaux (1310 mg O_2/l pour la DCO et 535 mg O_2/l pour la DBO5 des industries de traitement des textiles). De même, les charges en MES et en NTK les plus fortes sont retrouvées dans les rejets des universités (250 mg/l pour les MES et 105 mg N/l pour le NTK). Ces fortes valeurs pourraient s'expliquer par la nature des eaux collectées qui est plus proche de celle des eaux vannes, provenant des toilettes, que de celle des eaux industrielles. Les concentrations varient d'un composé à l'autre et d'une industrie à l'autre. Globalement, les concentrations médianes sont comprises entre la LQ (soit 0,02 µg/l) et 135 µg/l ; les concentrations les plus faibles observées sont pour l'OP et les plus fortes pour le DEHP (Bergé et al., 2014). L'étude de Bergé et al. (2014) met en évidence les fortes variations de concentration des AP et des PAE en fonction des industries et du moment auquel le prélèvement a été effectué. Ceci nous permet de mieux comprendre les différences de concentration entre les études menées par Vethaak et al. (2005) et par Sanchez-Avila et al. (2009). Cependant, les répartitions des composés au sein d'une même famille sont plus proches de celles de Vethaak et al. (2005), avec une forte dominance du NP pour les alkylphénols et du DEHP pour les phtalates. Les concentrations moyennes obtenues pour l'ensemble des eaux industrielles ainsi que les minimums et maximums par Bergé et al. (2014) sont fournis dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations moyennes en alkylphénols et en phtalates dans les différentes eaux industrielles européennes (en µg/l)

composés	Vethaak et al. (2005) (n= 8)	Sanchez-Avila et al.(2009) (n=4)	Bergé et al. (2014) (n = 101)
OP	0,5	44,5	LOQ – 13,9
NP	39,0	51,7	0,16 - 281
DEP	4,2	33,0	0,22 - 140
DnBP	2,2	n.d	0,08 – 30,5
BBP	0,5	n.d	0,03 – 31,7
DEHP	19	23,1	0,25 - 1194

n.d : non déterminé

Sur la base des concentrations déterminées et la connaissance des débits, Bergé (2012) a estimé les flux en AP et PAE rejetés par chacune des activités industrielles (cf Tableau 12). Il y apparaît très clairement que les flux principaux proviennent pour tous les composés des industries de traitement des textiles, des industries pharmaceutiques ou des universités avec des flux atteignant 235 kg/an de DEHP dans les eaux des industries textiles (Bergé, 2012).

Tableau 12 : Flux médians (en kg/an) en phtalates et en alkylphénols dans les rejets industriels (Bergé, 2012)

Secteur d'activité	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Traitement des textiles	0,64	15,13	69,37	8,69	3,63	234,67
Industries pharmaceutiques	5,46	18,28	18,31	9,03	4,39	72,39
Industries aéronautiques	0,01	0,46	0,10	0,10	0,05	1,88
Traitement des ordures ménagères	0,45	1,71	3,63	1,17	0,39	2,17
Nettoyage des véhicules	0,07	1,30	0,68	0,39	0,33	2,30
Traitement de surface	0,34	1,61	1,10	0,60	0,17	0,74
Métallurgie	0,02	0,20	0,13	0,05	0,03	0,19
Maintenance des transports	0,15	6,11	12,75	0,94	0,32	32,07
Production d'eau potable	0,41	2,08	1,74	0,99	12,18	15,04
Industries cosmétiques	0,01	8,98	19,04	0,13	0,01	7,51
Universités et grandes écoles	0,93	16,68	35,18	1,83	0,56	37,75

3. Les eaux domestiques

Les eaux domestiques sont composées des eaux vannes (toilettes) et des eaux grises qui correspondent à toutes les autres eaux rejetées par les particuliers. Elles peuvent se diviser en deux types : les eaux grises dites « chargées » (en graisses et matières organiques), correspondant aux eaux de cuisine (préparation des repas, vaisselle et lave-vaisselle) et les eaux grises dites « légères » qui correspondent aux eaux des salles de bain (douche et lavabo) ainsi que celles des laveries (lave-linge). L'objectif de cette partie est de caractériser globalement les eaux domestiques en s'intéressant plus particulièrement aux eaux vannes et aux eaux grises. Pour cela, sont étudiés pour chacune de ces eaux aussi bien les volumes d'eaux utilisés que les paramètres généraux et la contamination en divers polluants émergents.

3.1. Répartition des volumes d'eaux composant les rejets domestiques

D'après Chaillou et al. (2011) la consommation moyenne des pays de l'organisation de coopération et de développement économiques (OCDE), organisation comprenant 34 pays membres provenant majoritairement des pays les plus avancés mais aussi des pays émergents (www.oecd.org/fr/), est d'environ 180 litres par jour et par habitant. Cependant, de fortes disparités sont observables entre pays. En effet, certains pays, comme le Canada ou le Japon, ont des consommations de plus de 250 l/j/hab alors qu'à l'opposé certains pays africains ont des consommations par habitant inférieures à 30 l/j/hab (Chaillou et al., 2011). Diverses publications nous fournissent des informations sur les volumes d'eaux domestiques rejetés en fonction des pays (Tableau 13). Ces données confirment les dires de Chaillou et al. (2011) sur la variabilité des volumes en fonction des pays. Ainsi les moyennes s'étendent entre 89 l/j/hab pour la Suède (Palmquist et Hanæus, 2005) et 151 l/j/hab pour la Jordanie (Jamrah et al., 2008). Cependant malgré ces différences, les pourcentages d'eaux grises et d'eaux vannes qui composent les eaux domestiques sont comparables, avec des eaux domestiques constituées de 60 à 83 % d'eaux grises (Kim et al., 2009, Jamrah et al., 2008, Palmquist et Hanæus, 2005).

Tableau 13 : Consommation et composition des eaux domestiques en fonction des pays

	Corée du Sud[a]	Grèce[b]	Jordanie	Suède
Volume eaux domestiques (l/j/hab)	98 - 180	142	83 – 192[c] 151[d]	89[e]
% eaux grises	60 à 70 %		80 à 83 %[d]	70 à 75 %
% eaux vannes	20 à 30 %		17 à 20 %	25 à 30 %

a : Kim et al. (2009), b : Antonopoulou et al. (2013), c : Halalsheh et al. (2008), d : Jamrah et al.(2008), e : Palmquist et Hanæus (2005).

Peu de données sont disponibles concernant la consommation d'eau domestique par la population française. Les données les plus pertinentes pour l'Île de France ont été compilées dans le Tableau 14. En fonction des sources (Centre d'information sur l'eau – CIEAU- Eau de Paris ou le Syndicat des eaux d'île de France – SEDIF), le volume d'eau consommé par jour et par habitant varie de 120 à 200 l/j/hab. En outre, les travaux de Souriau (2011) ont démontré la forte variabilité de cette consommation d'eau par habitant en fonction de critères démographiques : nombre de personnes par foyer, salaire… Au vu du nombre moyen de personnes composant un foyer en Ile-de-France (INSEE, 2012) et des travaux de Souriau (2011), la consommation journalière par habitant devrait varier entre 110 et 120 l. Le volume moyen consommé fourni par Eau de Paris de 120 litres par jour et par habitant entre dans cette fourchette et a été retenu comme consommation journalière de référence dans le cadre de cette étude. Si l'on s'intéresse maintenant aux proportions relatives de consommation pour les différents types d'eaux, quelle que soit la source bibliographique, elles s'avèrent relativement proches (Tableau 14) : 39 % pour les douches et bains, 20% pour les toilettes (ou eaux vannes), 12 % pour les lave-linge… Aussi, lorsqu'Eau de Paris ne donnait pas d'information pour certaines eaux grises, les volumes ont été calculés en multipliant le volume journalier total des rejets domestiques par la proportion d'eau utilisée pour cet usage (cf. Tableau 14).

Concernant le cas particulier de la vaisselle, le volume moyen d'eau utilisé par jour et par habitant serait d'environ 12 l/j/hab. Cependant, nous ignorons la proportion d'eau spécifiquement utilisée, et donc rejetée, lors de la vaisselle manuelle ou de l'utilisation de lave-vaisselle. Trois études réalisées aux États-Unis (Howard-Reed et Corsi, 1999), en Allemagne (Richter, 2011) et en Grèce (Antonopoulou et al., 2013) démontrent qu'automatiser la vaisselle permettait de réduire la consommation en eau jusqu'à 50 %. Or le CNRS, quant à lui (http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/), estime que le volume d'eau nécessaire pour effectuer une vaisselle manuellement est plus faible que celui utilisé pour un cycle de lave-vaisselle, 5 à 15 litres contre 13 à 21 litres, respectivement. Ces résultats qui semblent contradictoires s'expliquent par le fait que, dans le dossier du CNRS, les volumes définis ne prennent pas en compte le nombre de pièces de vaisselle (nombre de casseroles, assiettes, couverts…) nettoyées ni la fréquence de nettoyage (nombre de vaisselles manuelles effectuées par jour). En effet, la fréquence d'utilisation des lave-vaisselle expliquerait les conclusions des trois études précédentes. Selon Berkholz et al. (2010) et Abeliotus et al. (2012), la majorité des personnes interrogées déclarent faire la vaisselle manuellement une à plusieurs fois par jour alors que le lave-vaisselle est utilisé seulement une fois par jour voire tous les deux jours. En outre, une vaisselle manuelle est souvent réalisée quotidiennement en complément de l'utilisation du lave-vaisselle (Berkholz et al., 2010 ; Abeliotus et al., 2012). En conséquence, nous avons estimé que la consommation d'eau est deux fois plus importante pour la vaisselle manuelle que pour le lave-vaisselle. Donc partant du fait que le nombre de foyers équipés ou non d'un lave-vaisselle était quasi similaire, 51 % contre 49 %, respectivement (INSEE, 2012), avec une moyenne pour la vaisselle de 12 l/j/hab., nous avons fait l'hypothèse que 8 l/j/hab. d'eau sont utilisés pour le lave-vaisselle et 16 l/j/hab. pour la vaisselle manuelle.

Tableau 14 : Volume d'eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en l/j/habitant)

Utilisation	CIEAU (2012)	Eau de Paris (2013)	SEDIF (2013)	Cette étude
Douche / bain	49	46,8	57-78	46,8
Toilette	25	24	30-40	24
Lave-linge	25	14,4	18-24	14,4
Vaisselle et lave-vaisselle	12	-	15-20	12
Jardin	8	-	9-12	n.d
Préparation repas	9	12	9-12	12
Eau de boisson	1	1,2	1,5-2	1,2
Autres utilisations	8	21,6	9-12	n.d
lavage des sols				0,53
Lavabo				7,2
Total	137	120	150-200	120

a: www.cieau.com, b: www.eaudeparis.fr, c:www.sedif.com, n.d : non déterminé

3.2.Paramètres physico-chimiques

Le Tableau 15 compile les données issues de la littérature relatives aux concentrations relevées pour les paramètres généraux dans les eaux domestiques en distinguant seulement les eaux grises des eaux vannes. L'examen de ces données montre très clairement que les eaux grises sont majoritairement moins chargées que les eaux vannes et présentent par ailleurs des valeurs similaires à celles mesurées pour les eaux domestiques. Ceci peut être dû au fait que les eaux grises en composent la majeure partie. Si l'ensemble des sources s'accorde sur les concentrations annoncées pour le pH et le NTK et ce quel que soit le type d'eau, des disparités importantes sont relevées pour les MES, la DCO et la DBO_5 dans les eaux grises.

Tableau 15 : Rejets domestiques : paramètres généraux valeurs moyennes (min-max)

	Eaux grises	Eaux vannes	Eaux domestiques
pH	7,50 (6,06-8,38)[d,e] 7,58 (7,34 - 7,71)[b]	8,94 (8,87 - 9,08)[e]	6,6-7,5[c]
MES (mg/l)	630 (570-700)[e] 125 (37 - 360,5)[b] 845[d]	3180 (920 - 4320)[e]	380 ± 131[c] 360 (59 - 2293)[a]
DCO (mgO_2/l)	588 (495 - 682)[e] 2568[d]	2260 (806 - 3138)[e]	749 ± 193[c] 793 (96 - 1082)[a]
DBO5 (mgO_2/l	418 (350 - 500)[e] 1056[d]	1037 (410 - 1400)[e]	335 ± 96[c] 260 (20 - 540)[a]
COD (mgC/l)	50,6 (17,2 - 90,4)[b]		
NTK (mgN/l)	9,5 (4,3 - 15,9)[b]		29,6 ± 5,8[c] 95,0 (4,8 - 264,1)[a]
SABM (mg/l)	6,8 (0,3 - 11,1)[b] 39[d]		

a : Bergé et al. (2014), b : Chaillou et al. (2011), c : El-Shafai et al. (2007), d : Halalsheh et al. (2008), e : Palmquist et Hanaeus (2005)

Le Tableau 16 donne le détail des concentrations rencontrées pour chacun des paramètres en fonction de la nature de l'eau grise. Premièrement, il est intéressant de noter qu'aucune étude, à ce jour, n'évoque l'analyse des eaux issues du nettoyage des sols. Par ailleurs, en raison du peu d'informations disponibles, l'interprétation des concentrations en azote s'avère hasardeuse. Par contre, on peut noter que les concentrations en NTK observées pour les eaux de lave-linge (1,1 – 40,3 mgN/l) et de vaisselle manuelle (11,4 – 74 mgN/l) sont supérieures aux valeurs des eaux grises dans

leur globalité (4,3 – 15,9 mgN/l). Ces résultats laisseraient supposer que les autres eaux grises auraient des concentrations en NTK plus faibles et dilueraient donc les eaux de lave-linge et de vaisselle. Une analyse plus fine des données s'avère riche d'enseignement :

- Pour le pH, la majorité des eaux grises générées présente un pH relativement neutre, au contraire des eaux de vaisselle manuelle à tendance légèrement plus acide (5,58 selon Halalsheh et al. (2008)) et des eaux issues des lave-linge et des lave-vaisselle plutôt basiques (le pH pouvant atteindre respectivement 10 et 8,2).

- Le paramètre MES semble peu discriminant selon l'origine de l'eau, chacune présentant des valeurs similaires, proches de 300 mg/l, eaux de douche comprises. Ce dernier constat est plutôt étonnant. S'il devait se confirmer au cours de notre étude, il serait intéressant d'identifier la source des MES dans les eaux de douche.

- Concernant la DCO, deux groupes se distinguent. Les eaux de douche et de lavabo présentent des valeurs plus faibles (voisines de 400 mgO_2/l) que celles des autres types d'eaux (en moyenne 1500 mgO_2/l), d'un facteur 10 dans certains cas comme pour les lave-linge (Friedler (2004) ; Jamrah et al. (2008) ; Li et al. (2009).

- Les valeurs de DBO_5 les plus élevées sont relevées pour les eaux de vaisselle (manuelle et automatique) avec des concentrations supérieures à 1000 mgO_2/l. *A contrario*, les eaux de lave-linge s'avèrent être les moins chargées (valeurs comprises entre 48 et 472 mgO_2/l).

- Les valeurs de SABM proviennent exclusivement d'une seule publication (Friedler, 2004). Ces résultats démontrent que la présence de détergents anioniques est plus importante dans les eaux de douche (61 mg/l) et de lave-linge (42 mg/l) que dans les eaux de vaisselle (11,1 mg/l) et de lavabo (3,3 mg/l). Ces résultats conduisent aux hypothèses suivantes : (i) soit la quantité de produit utilisée est plus importante pour les eaux de douche et de lave-linge, (ii) soit les produits de douche et lave-linge contiennent plus de détergents ou (iii) les produits utilisés pour la vaisselle et les usages du lavabo contiennent d'autres types de détergents (non ioniques, cationiques…).

Le nombre d'échantillons collectés pour ou lors de ces études, lorsqu'il est clairement indiqué, est très différent d'une étude à l'autre et varie de 12 échantillons pour Antonoupoulou et al. (2013) jusqu'à 168 échantillons pour Halalsheh et al. (2008). Les travaux présentés dans ce mémoire de doctorat permettent de fournir de nouvelles données sur l'analyse des paramètres dans les eaux grises en se basant, à la fois, sur une grande diversité d'eaux (6 types d'eaux grises) et sur un nombre conséquent de chacune de ces eaux grises, au moins 20 échantillons par eaux grises, soit un total de 165 échantillons.

Tableau 16 : Paramètres généraux des différentes eaux grises (valeurs moyennes ± écart-type, valeurs moyennes, min-max)

	Douche	Lave-linge	Lave-vaisselle	Vaisselle Manuelle	Lavabo
pH	7,22 ± 0,14[a,e] 7,43 ± 0,36[c]	7,1-10[c,e,g]	8,2[c]	6,4 ± 0,7[a,e,f] 5,58[d] 5,9 - 7,4[g]	7,07 ± 0,25[a] 7,0 ± 0,3[c]
MES (mg/l)	601 ± 152[a] 242[e] 303 ± 205[c]	68 – 465[c,e,g]	440[b] 188[c]	299 ± 324[a] 134 - 1300[b,d,g] 210 ± 260[f]	578 ± 193[a] 259 ± 130[c]
DCO (mgO_2/l)	399 ± 199[a,e] 645 ± 289[c]	231 - 2950[c,e,g]	1296[c]	26 - 2050[a,e,g] 2244[d] 990 ± 1500[f]	335 ± 207[a] 386 ± 250[c]
DBO5 (mgO_2/l	380[e] 424 ± 219[c]	48 - 472[c,e,g]	1040[b] 699[c]	536 - 1460[b,d,e,g] 490 ± 550[f]	205 ± 42,5[c]
NTK (mgN/l)		1,1 - 40,3[g]		51[d] 11,4 - 74[g]	
SABM (mg/l)	61 ± 46,8[c]	42[c]	11,1[c]		3,3 ± 31,1[c]

a : Antonopoulou et al. (2013), b : Eriksson et al. (2002), c : Friedler (2004), d : Halalsheh et al. (2008), e : Jamrah et al. (2008), f : Jiwkok et al. (2013), g : Li et al. (2009)

3.3.Contamination en polluants organiques

Les études sur les micropolluants dans les eaux usées domestiques sont encore très rares. Symonds et al. (2015) ont étudié en Floride un système de traitement des eaux de rejets domestiques par électrocoagulation. Durant cette étude, les rejets domestiques ont non seulement été caractérisés par les paramètres généraux et microbiologiques mais également par 18 polluants organiques. Les composés retrouvés, en moyenne, en plus grandes concentrations sont l'acétaminophène, plus couramment appelé paracétamol (55,8 µg/l), l'acide salicylique, composé de dégradation principal de l'aspirine (32,5 µg/l) et la caféine (31,3 µg/l). Suivent ensuite deux anti-inflammatoires, l'ibuprofène (12 µg/l) et le naproxène (11,3 µg/l). Au cours de cette étude, seules trois molécules non utilisées comme produits pharmaceutiques ont été quantifiées, le DEET, anti-moustique, (4,1 µg/l), le triclosan, biocide, (1,4 µg/l) et le triclocarban, bactéricide et fongicide, (0,7 µg/l).

Concernant les alkylphénols et les phtalates, le Tableau 17 détaille les valeurs obtenues par Bergé (2012) pour l'analyse des eaux domestiques échantillonnées dans les Hauts-de-Seine, en tête de réseau, par Sanchez-Avila et al. (2009) pour des eaux usées domestiques espagnoles et par Palmquist et Hanæus (2005), en Suède, sur l'étude séparée des eaux grises et des eaux vannes dans deux zones pavillonnaires de Vibyasen, une zone pavillonnaire servant à prélever un type d'eau : eaux grises ou eaux vannes. Pour cette dernière étude, en raison, du faible nombre d'échantillons pour les eaux grises et les eaux vannes (n = 4 et n = 3, respectivement), les valeurs fournies dans le Tableau 17 représentent les valeurs minimales, moyennes et maximales. Par contre pour les eaux domestiques (Bergé, 2012), ce sont les valeurs médianes, min et max qui sont données. Pour les alkylphénols, leurs concentrations dans les eaux grises (Palmquist et Hanæus, 2005) et dans les eaux vannes sont inférieures à celles obtenues par Bergé (2012) pour les eaux domestiques. Ce point est surprenant du fait que les eaux domestiques sont exclusivement composées par ces deux types d'eaux. Ceci pourrait s'expliquer soit par une différence des concentrations en alkylphénols dans les produits d'usage courant entre 2005 et 2012, soit par des différences de pratiques entre la Suède et la France.

De plus, Palmquist et Hanæus (2005) ont démontré qu'à l'exception du DEP, les phtalates proviennent exclusivement des eaux grises et sont absentes des eaux vannes. Ceci a été confirmé par Bergé (2012) qui affiche des concentrations en phtalates dans les eaux domestiques inférieures à celles des eaux grises, phénomène pouvant être expliqué par la dilution des eaux grises par les eaux vannes. Malheureusement, malgré ces deux études, les informations sur les concentrations de ces micropolluants dans les différentes eaux grises restent inexistantes.

Lors de leur étude sur les eaux grises et les eaux vannes, Palmquist et Hanæus (2005) se sont intéressés aux alkylphénols éthoxylates. Le dosage de plusieurs composés (du mono-éthoxylate jusqu'à l'octa-éthoxylate pour l'OP et du mono-éthoxylate jusqu'au nona-éthoxylate pour le NP) a été réalisé. Pour les OP, tous les éthoxylates ont été quantifiés à des concentrations allant de 0,11 µg/l (OP octa-éthoxylate) jusqu'à 1,63 µg/l (tri-éthoxylate). La somme des éthoxylates atteint un total de 5,57 µg/l. Concernant le NP, l'octyl- et le nona-éthoxylate n'ont pas pu être quantifiés. Les concentrations des autres composés varient entre 4,28 (mono-éthoxylate) et 41,3 µg/l (tétra-éthoxylate) et atteignent un total de 149 µg/l. Ces données sont proches de celles rapportées par Sanchez-Avila et al. (2009) avec une somme en alkylphénols, comprenant l'OP et ses éthoxylates ainsi que le NP et ses étoxylates, de 207 µg/l. Les alkylphénols éthoxylates, pouvant se dégrader en alkylphénols, sont donc des sources potentielles d'alkylphénols non négligeables. Bien qu'avec des concentrations en AP similaires à celles des eaux grises, les eaux vannes ont des concentrations bien plus faibles en alkylphénols éthoxylates avec seulement deux composés quantifiables (le mono et di-éthoxylate pour le NP et le mono et tri-éthoxylate pour l'OP) et des concentrations totales de 7,18 µg/l pour les éthoxylates du NP et 0,18 µg/l pour les éthoxylates du OP.

Tableau 17 : Concentrations en alkylphénols et phtalates (en µg/l) dans les eaux domestiques (valeurs moyennes, min-max)

	Eaux grises[c] (n=4)	Eaux vannes[c] (n=3)	Eaux domestiques[a] (n=45)	Eaux domestiques[b] (n=1)
OP	0,11 (0,08 – 0,16)	0,19 (0,09 – 0,28)	0,89 (0,04 – 3,95)	3.46
NP	3,8 (2,82 – 5,95)	3,91 (2,30 – 5,23)	9,04 (1,55 – 37,6)	29.0
DEP	21,3 (4,2 – 38)	2,15 (1,1 – 3,2)	10,1 (1,82 – 140)	44.0
DnBP	6,85 (1,8 – 9,4)	n.d	2,83 (1,21 – 9,40)	n.d
BBP	7,00 (<1,0 – 9,0)	n.d	1,56 (0,26 – 13,3)	0.23
DEHP	57,6 (8,4 – 160)	n.d	40,7 (6,71 – 464)	20.2

a : Bergé et al. (2014), b : Sanchez-Avila et al. (2009), c : Palmquist et Hanæus (2005), n.d : non déterminé

Ces mêmes travaux, menés par Palmquist et Hanæus (2005) dans les eaux grises, ont permis d'augmenter nos connaissances sur leur contamination par les micropolluants en quantifiant, non seulement les alkylphénols et les phtalates, mais aussi des éléments traces métalliques et d'autres composés organiques comme les HAP, les PBDE ou les organo-étains. Ce sont en tout 105 substances qui ont été étudiées. Sur les 16 HAP suivis, seulement quatre ont pu être quantifiés : le benzo[*a*]pyrène, le chrysène, le fluoranthène et le pyrène. Les concentrations sont toutes de l'ordre de quelques ng/l et comprises entre 15 et 45 ng/l. La somme des concentrations de ces 16 HAP est en moyenne de 0,30 µg/l. Dans l'ensemble, quelle que soit la famille de composés (HAP, PBDE, organo-étain, triclosan) tous les composés sont présents à des concentrations supérieures dans les eaux grises par rapport aux eaux vannes.

Une autre famille de composés a été étudiée par Andersen et al. (2007) et Eriksson et al. (2009) dans les eaux grises. En effet, ces deux publications reposent sur l'analyse de 5 parabènes (du méthylparabène (MP) jusqu'à l'iso-butylparabène (isoBP)). Des eaux grises provenant des douches et

des lavabos de 84 appartements d'un même immeuble ont été récupérées puis analysées. Les prélèvements se sont déroulés pendant 4 jours entre 6 h et 23 h avec un prélèvement environ toutes les 20-30 minutes. En tout 43 échantillons ont été collectés pour Andersen et al. (2007). Les résultats montrent clairement la présence des cinq parabènes recherchés à des concentrations allant de 0,7 µg/l (isoBP) jusqu'à 6,9 µg/l (MP) (Ardersen et al., 2007). Eriksson et al. (2009) ont, quant à eux, défini, en plus des concentrations, les flux de parabènes dans les eaux grises qui sont compris entre 0,03 mg/j/hab (isoBP) et 0,30 mg/j/hab (MP). Il est intéressant de noter que les proportions entre ces 5 parabènes n'ont pas évolué entre les deux études.

Bilan

Les alkylphénols (AP) et les phtalates (PAE) sont présents dans toutes les eaux composant les eaux urbaines transitant dans le réseau d'assainissement, c'est-à-dire les eaux pluviales, les eaux industrielles et les eaux usées domestiques. Dans les eaux pluviales franciliennes, le DEHP présente des concentrations comprises entre 3 µg/l et 58 µg/l. Ces concentrations sont variables en fonction de la densité urbaine puisque d'après Zgheib (2009), plus la densité urbaine est importante et plus les concentrations sont élevées. Le même phénomène a été observé par Zgheib (2009) pour le NP. Ces résultats trouvent une explication dans les travaux de Bressy (2010) qui a démontré que les eaux de ruissellement de voirie sont plus contaminées que les eaux pluviales et de ruissellement de toiture. En fonction des pays et des études, les concentrations en NP sont comprises entre 0,17 µg/l et 7,3 µg/l. Concernant les rejets industriels, il existe une très forte variabilité en fonction des pays et du type d'industrie. Cependant, tout comme pour les eaux pluviales, l'alkylphénol majoritaire reste le NP avec des concentrations allant de 0,16 µg/l à 281 µg/l. Au niveau des PAE, le composé majoritaire est le DEHP, avec des concentrations comprises entre 0,25 µg/l et 1194 µg/l, suivi par le DEP (concentrations entre 0,22 et 140 µg/l) et enfin le DnBP et le BBP. D'après Bergé (2012), les rejets présentant les concentrations les plus élevées proviennent des industries textiles, des industries pharmaceutiques et des universités. Malgré des flux important provenant des eaux usées rejetées par les industriels, Bergé (2012) a démontré que par temps sec plus de 95 % des flux en AP et en PAE sont générés par les foyers domestiques à l'échelle de l'agglomération parisienne.

Les eaux usées domestiques sont composées d'eaux grises et d'eaux vannes. D'après Palmquist et Hanaeus (2005), les concentrations en alkylphénols sont similaires entre les eaux grises et les eaux vannes avec des concentrations entre 0,11 et 0,19 µg/l pour l'OP et entre 3,8 et 3,91 µg/l pour le NP. Pour les phtalates, seul le DEP est quantifié dans les eaux vannes alors que les autres PAE sont uniquement quantifiés dans les eaux grises. Le DEHP est toujours le composé majoritaire dans les eaux grises (57,6 µg/l) suivi du DEP (21,3 µg/l) puis du BBP et DnBP avec des concentrations d'environ 7 µg/l (Palmquist et Hanaeus, 2005). Cependant, les études détaillant séparément les diverses eaux grises ne fournissent aucune concentration pour les AP et les PAE mais donnent uniquement des valeurs pour les paramètres généraux.

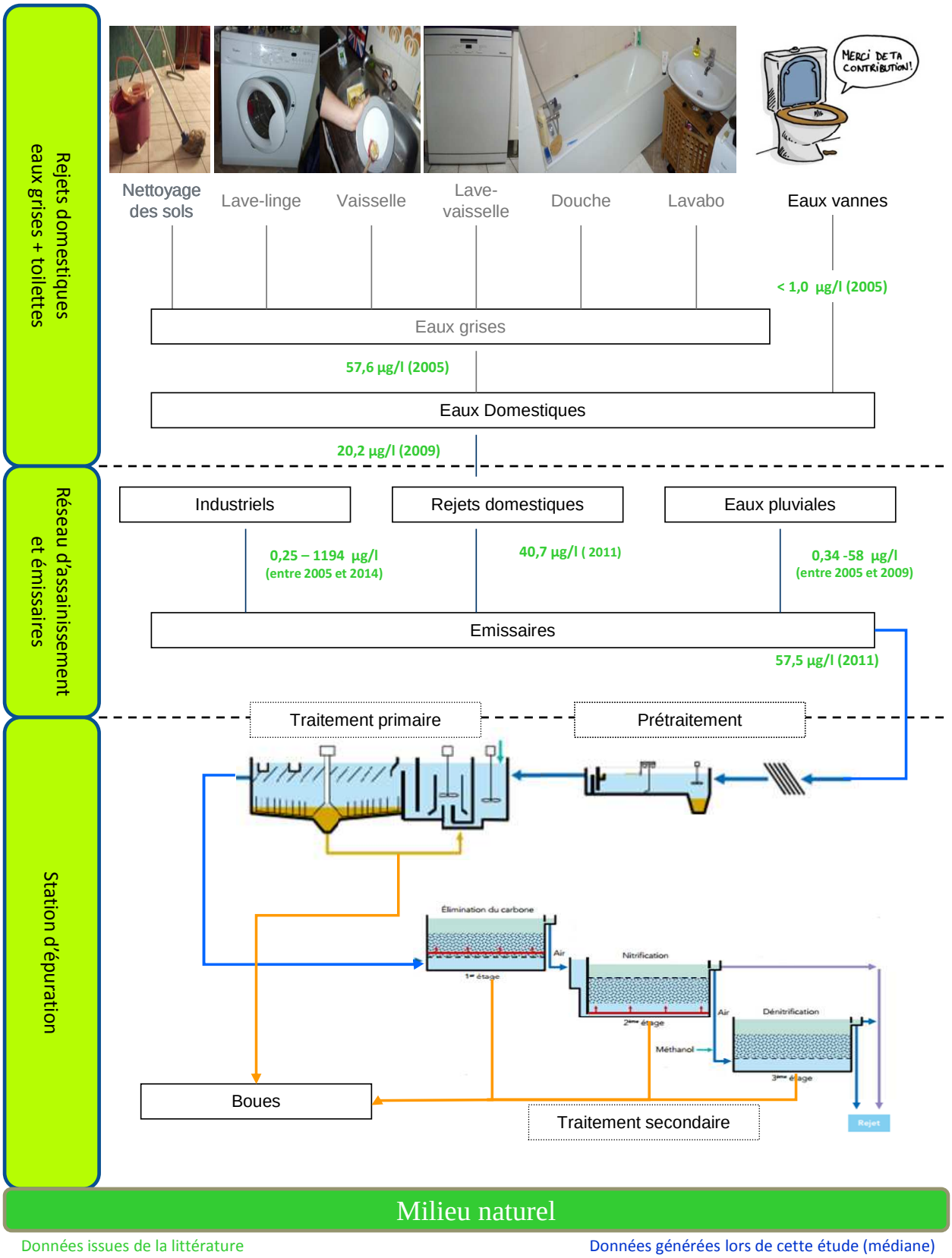


Figure 5 : Niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Sites et stratégie d'échantillonnage

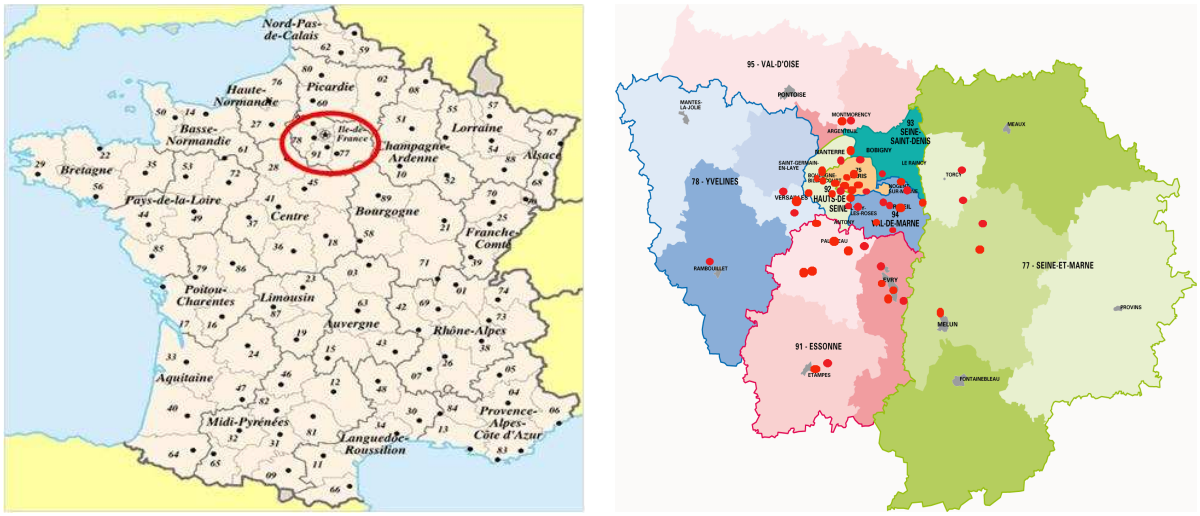
Afin d'identifier avec précision l'origine des sources de phtalates et d'alkylphénols rejetés par les foyers domestiques dans le réseau d'assainissement, il est indispensable d'analyser séparément tous les types d'eaux usées rejetées par un particulier. Comme évoqué précédemment, en plus des eaux vannes, cinq types d'eaux grises constituent les sources potentielles de phtalates et d'alkylphénols. Ces eaux proviennent des utilisations suivantes :

- Douches ;
- Lave-linge ;
- Lavabo (eaux de salle de bain excepté les eaux de douche) ;
- Lavage des sols ;
- Vaisselle (vaisselle manuelle ou lave-vaisselle).

La solution la plus intéressante pour obtenir des échantillons représentatifs de chaque type d'eau a été de demander directement à des volontaires de nous les fournir.

1.1. Caractéristiques démographique des volontaires

Pas moins de 76 foyers ont participé à cette étude. Ils sont issus de différentes classes sociales et répartis sur Paris et sa région. La Figure 6 indique la localisation des sites de prélèvements en Île-de-France. On notera qu'au moins un prélèvement a été réalisé dans chacun des départements de cette région.



Carte de France (cercle rouge : Île-de-France) site de prélèvement

Figure 6 : Localisation des points de prélèvement en Île-de-France

Les volontaires ont été choisis afin de garantir la représentativité de deux caractéristiques démographiques de la population francilienne : l'âge et le nombre d'individus par foyer. Comme indiqué dans le tableau ci-dessous (Tableau 18), la majeure partie des individus est âgée de moins de 60 ans (96 %). La répartition au sein des autres classes d'âge est homogène, allant de 19 individus ayant entre 45 et 60 ans jusqu'à 28 âgés de 30 à 44 ans. L'âge moyen des volontaires est voisin de

celui de la population francilienne soit 38,6 ans dans le cadre de cette étude contre 40,3 pour la population de l'Île-de-France (INSEE, 2012). De même, le taux d'occupation des foyers est proche de celui de la région parisienne (INSEE, 2012) avec 2,67 individus par foyer pour cette étude contre 2,33 pour la moyenne francilienne. Le nombre d'individus par foyer varie entre 1 et 5.

Tableau 18 : Caractéristiques démographiques des foyers participant à l'étude

Âge	Nombre d'individu	%
<30	26	34,2
30-44	28	36,8
45-60	19	25,0
>60	3	3,9
Individu par foyer	**Nombre de foyer**	**%**
1	20	26,3
2	18	23,7
3	12	15,8
4	19	25,0
5	7	9,2

1.2.Techniques d'échantillonnage

Les échantillons ont été directement prélevés par les habitants des différents logements. Toutefois, pour s'assurer de la représentativité de ces échantillons, il a été demandé aux bénévoles de ne pas changer leurs habitudes et un guide (Annexe 1) a été édité afin d'expliquer les bonnes pratiques d'échantillonnage. Un flaconnage approprié a été fourni par le Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP). Pour chaque type d'eaux, les échantillons ont été initialement récupérés dans un récipient unique puis, après homogénéisation, répartis dans quatre flacons différents :

- un premier en verre de 500 ml pour les AP, les PAE, le COD et le COP ;
- un deuxième en verre de 1000 ml pour les MES ;
- un troisième en polyéthylène de 500 ml pour la DBO_5 et le pH ;
- un dernier en polypropylène de 500 ml pour la DCO et le NTK.

Les flacons en polyéthylène et polypropylène étaient à usage unique. Les lots utilisés ont fait l'objet d'essais à blanc pour vérifier qu'ils permettaient d'éviter la contamination des échantillons prélevés. En outre, afin d'éliminer toutes traces de contamination organique, le flaconnage en verre (récipient de récupération compris) a été lavé avec un détergent (Teepol), puis rincé à l'eau dé-ionisée avant d'être placé au four à 450°C pendant 2 heures. Les méthodes mises en place pour la récupération des eaux grises seront détaillées par la suite et illustrées Figure 7. Dès la fin des prélèvements, les échantillons ont été conditionnés dans des glacières à température contrôlée (5 ± 3 °C) et acheminés au laboratoire dans un délai de 24 heures pour analyse.

Eau de douche. Afin de collecter ce type d'eau, les volontaires devaient se laver dans une baignoire. Il s'agissait en effet de récupérer tout le volume d'eau utilisé pendant la douche. Pour ce faire, les volontaires ont eu pour consigne de boucher la baignoire avant de commencer à se laver, de se doucher en ne changeant rien à leurs habitudes, puis, une fois la douche terminée, d'homogénéiser et de prélever un volume d'eau suffisant pour remplir les différents flacons décrits préalablement.

Eau de lave-linge. Tout comme pour les eaux de douche, la récupération de la totalité de l'eau utilisée lors d'un cycle complet de lave-linge nécessitait un récipient volumineux. Il était donc indispensable pour les volontaires de posséder un lave-linge proche d'une baignoire, utilisée comme

récipient de récupération. Le principe était identique à celui des douches. Après avoir rincé et bouché la baignoire, le volontaire devait lancer un programme de lavage avec le(s) produit(s) et la quantité de linge habituels, les eaux du cycle complet étant récupérées dans la baignoire. Après homogénéisation, les prélèvements ont été réalisés comme pour les eaux de douche.

Eau de lave-vaisselle. La façon de procéder était très proche de celle utilisée pour récupérer les eaux du lave-linge. Le principe consistait à collecter les eaux de sortie du lave-vaisselle en plaçant le tuyau de rejet dans une bonbonne en verre qui, au laboratoire, avait été préalablement nettoyée avec un détergent (Teepol), puis rincée à l'eau dé-ionisée avant d'être placée à l'étuve à 450°C pendant 2 heures. Après avoir placé la vaisselle sale dans l'appareil et rempli les divers réservoirs en produit(s), le programme de nettoyage était lancé. Une fois le lavage terminé, l'eau récupérée était homogénéisée précautionneusement par agitation de la bonbonne puis transvasée dans les flacons de fractionnement.

Eau de vaisselle. Les modalités de prélèvement des eaux de vaisselle manuelle ont varié en fonction des habitudes des volontaires. Certains volontaires nettoient et rincent la vaisselle dans un bac unique alors que d'autres font la vaisselle dans deux bacs séparés : l'un pour le nettoyage et l'autre pour le rinçage. Dans ce dernier cas, si certains préfèrent remplir d'eau les bacs de leur évier pour le nettoyage et le rinçage de la vaisselle, d'autres privilégient son nettoyage et son rinçage sous un filet d'eau continu. Deux protocoles de prélèvement ont donc été mis en place en fonction de ces deux pratiques. Dans le premier cas, les eaux de nettoyage et de rinçage étaient collectées séparément à la fin de la vaisselle dans chaque bac préalablement bouché. Le prélèvement était effectué après homogénéisation. Pour le second cas, à la fin de la vaisselle, le volontaire devait homogénéiser l'eau dans chaque bac et la prélever dans les flacons fournis. Enfin, lors de l'usage d'un seul bac, les eaux de nettoyage et de rinçage, mélangées et formant un échantillon unique, ont été collectées ensemble.

Eau de lavabo. Pour ce type d'eau, les volontaires devaient avoir accès au siphon du lavabo de leur salle de bain. Une fois le siphon dévissé, une bonbonne en verre préparée en laboratoire, comme pour les lave-linge, était placée sous ce siphon durant 24 h afin d'étudier les rejets moyens journaliers de ce type d'eau. Une fois le délai écoulé, la bonbonne était agitée avant fractionnement dans les flacons fournis.

Eau de nettoyage des sols. Les volontaires avaient pour habitude de nettoyer leurs sols avec un seau, rempli d'eau et de produit ménager, et une serpillière ou équivalent (voir photo). Le protocole consistait à collecter l'eau contenue dans le seau une fois les sols nettoyés. Comme décrit précédemment, les eaux étaient homogénéisées puis transvasées dans les flacons prévus à cet effet.



a) Douche



b) Lave-linge



c) Vaisselle manuelle



d) Lave-vaisselle



e) Lavabo



f) Nettoyage des sols

Figure 7 : Méthode de prélèvement des eaux grises

2. Méthodes analytiques

Pour la majorité des paramètres, les analyses ont été réalisées au sein du LCPP (un laboratoire accrédité par le COFRAC[15]), selon les normes listées dans le Tableau 19, dans les délais définis par les référentiels. Seul le COP a été analysé au Leesu selon une méthode interne basée sur une détection

[15] Numéro d'accréditation du LCPP : 1-1350

infra-rouge après combustion à 960°C sous courant d'azote. L'analyse est réalisée sur un appareil « Rapid CS » de la marque Elementar. Les détails de cette méthode sont accessibles dans la thèse de Darine Geara-Matta (2012).

Tableau 19 : Normes d'analyses des paramètres étudiés

	Norme utilisée
pH	NF EN ISO 10523
MES (mg/l)	NF EN 872
DCO (mgO2/l)	NF T90-101
DBO5 (mgO2/l)	NF ISO 1899-1
COD (mgC/l)	NF EN 1484
COP (mgC/kg.MES)	Méthode interne
NTK (mgN/l)	NF EN 25663

Le COT a été obtenu en additionnant les valeurs de COD et de COP comme suit :

$$COT\ (mgC/l) = COD\ (mgC/l) + COP^*\ (mgC/l)$$

Avec $COP^*\ (mgC/l) = COP\ (mgC/g.MES) \times MES\ (g/l)$

L'analyse des alkylphénols et des phtalates a été réalisée selon une méthode interne (Bergé, 2012) basée sur les normes NF EN ISO 18856[16] et NF EN ISO 18857-1[17]. En outre, afin de respecter les recommandations techniques d'AQUAREF (2014), les échantillons ont été traités entre 24 et 48 heures après leur réception. Aucun stabilisant n'a été ajouté lors de la réception et les échantillons ont été conservés à l'obscurité et à une température de 5 ± 3°C avant analyse.

2.1. Conditionnement du matériel

Du fait du caractère ubiquiste des alkylphénols et des phtalates, le choix des réactifs et du matériel utilisés au niveau du laboratoire est primordial pour éviter toute contamination des échantillons. Il est nécessaire de minimiser le contact avec des détergents ménagers, avec des gants en latex ainsi qu'avec différentes matières plastiques (polypropylène ou polyéthylène). Le PTFE ou les matériaux en verre ont donc été préférés pour les étapes de prélèvements et d'analyses. Cependant, le choix des matériaux n'est pas suffisant pour éviter les pollutions, il est indispensable de nettoyer tous les ustensiles utilisés. Toute la verrerie non volumétrique (fioles jaugées, éprouvettes…) ainsi que les matériaux résistants à de fortes températures ont été placés au four à 450°C pendant deux heures. Pour les matériels ne supportant pas un passage à 450°C, un nettoyage avec les solvants d'extraction a été réalisé. Afin de le maintenir « propre », le matériel une fois décontaminé a été recouvert de papier d'aluminium afin d'éviter tout contact avec l'air ambiant comme le montre la Figure 8.

[16] NF EN ISO 18856 : Qualité de l'eau. Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse). Décembre 2005

[17] NF EN ISO 18857-1 : Qualité de l'eau. Dosage d'alkylphénols sélectionnés. Partie 1 : Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse. Novembre 2006





Figure 8 : Nettoyage et protection de la verrerie

2.2.Procédure d'extraction

150 ml de chaque échantillon d'eau sont filtrés à 0,7 µm avec des filtres en microfibres de verre d'un diamètre de 110 mm. Cette étape nous permet de séparer les AP et les PAE présents dans la phase dissoute de ceux présents sur les particules afin de les étudier séparément.

2.2.1.Extraction de la phase dissoute

La méthode choisie pour l'analyse de nos composés dans la phase dissoute est l'extraction sur phase solide (SPE). Ce procédé consiste à faire passer l'échantillon filtré au travers d'une cartouche en verre contenant le matériau absorbant adapté. Les polluants d'intérêt seront retenus par l'adsorbant et pourront être récupérés après désorption par un solvant approprié. Les cartouches utilisées sont des cartouches C18 de la marque Supelclean.

Après l'étape de filtration, et avant l'étape d'extraction sur SPE, un volume de 100 ml d'échantillon filtré est prélevé et dopé avec une solution de méthanol contenant deux étalons internes, l'heptylphénol (HP) et le phtalate de butylbenzyle deutéré (BBP-D4-Ring). La présence de ces étalons va permettre de valider le bon déroulement de l'extraction. Cet échantillon filtré contenant les étalons internes percole ensuite dans une cartouche préalablement conditionnée par élutions successives d'acétate d'éthyle (6 ml) et de méthanol (2 x 6 ml). Une fois tout l'échantillon passé au travers de la cartouche, celle-ci est séchée puis les composés d'intérêt sont récupérés après élution par 2 ml d'acétate d'éthyle contenant les deux étalons internes servant à la quantification (4nNP et DnBP-D4-Ring) à une concentration de 100 µg/l. Afin d'obtenir des chromatogrammes avec un minimum d'interférents, une étape de purification est nécessaire lorsque nous travaillons sur des eaux résiduaires. L'éluat est donc passé au travers d'une cartouche contenant un gramme d'oxyde d'aluminium préalablement conditionné avec 1 ml d'eau, qui a pour rôle d'humidifier l'alumine empêchant ainsi la rétention des alkylphénols, puis avec 6 ml d'acétate d'éthyle. Le principe de cette purification est que les 2 ml d'acétate d'éthyle, ainsi que les AP et les PAE, vont passer au travers de la cartouche sans être retenus alors que certains micropolluants pouvant interférer lors de l'analyse restent fixés sur l'alumine. Une fois la purification terminée, l'extrait peut être analysé.

2.2.2.Extraction de la phase particulaire

Afin de contrôler le bon déroulement de l'extraction, le filtre ayant servi à traiter les 150 ml d'échantillon et sur lequel a été récupérée la phase particulaire, est dopé avec une solution de méthanol contenant les étalons internes (HP et BBP-D4-RING) avant d'être congelé à –18°C pendant 48 h puis lyophilisé pendant 48 h. Une fois toute l'eau sublimée, ce dernier est découpé en morceaux

et placé dans un bécher en verre contenant 20 ml d'acétate d'éthyle. L'extraction est alors réalisée dans un bain à ultrasons. L'acétate d'éthyle est récupéré puis l'étape d'extraction aux ultrasons est réalisée une seconde fois. Les 40 ml de solvant contenant les deux étalons internes et nos composés sont ensuite purifiés sur une cartouche contenant 1 g d'alumine puis évaporés sous courant d'azote jusqu'à un volume final de 1 ml. À cet extrait concentré est ajouté 1 ml d'acétate d'éthyle contenant les étalons internes de quantification (4nNP et DnBP-D4-Ring) à une concentration de 200 µg/l. L'extrait est ensuite directement analysé par GC-MS.

2.3.Quantification par GC-MS

Une fois l'extraction et la purification terminées, l'extrait à l'acétate d'éthyle contenant nos quatre étalons internes et potentiellement nos six composés est analysé par GC-MS. La séparation est réalisée sur un chromatographe en phase gazeuse 7890 A (Agilent Technologie) équipé d'une colonne capillaire de type DB5-MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm, J&W) et la quantification est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse MSD 5975 C (Agilent Technologie). Les conditions chromatographiques optimales et la procédure de quantification ont été définies au sein du LCPP par Bergé (2012).

2.3.1.Conditions chromatographiques

Bergé (2012) a déterminé les conditions optimales pour l'analyse des alkylphénols et des phtalates par GC-MS. La première étape a été le choix du mode d'injection. Du fait que les alkylphénols et les phtalates sont semi-volatils, et de l'objectif d'analyser ces composés dans des matrices environnementales, il a été décidé d'utiliser le mode pulsé sans division (*pulsed splitless*) pour l'injection. Ce mode est basé sur une augmentation de la pression dans l'injecteur à une trentaine de psi. La fermeture de la vanne de division pendant quelques dizaines de secondes permet l'injection d'une grande partie de l'échantillon. L'étude réalisée au laboratoire montre qu'un temps de 30 secondes avant l'ouverture de la vanne de division suffit pour garantir une bonne vaporisation des molécules sans qu'un phénomène de dédoublement ou de traînées de pics ne se produise.

Ce type d'injection conduit à de nombreux autres avantages :

- augmentation de la vitesse de transport de l'échantillon vaporisé à travers la colonne GC ;
- très courte durée du temps de résidence de l'échantillon dans la chambre d'injection diminuant le risque de pertes des phtalates et des alkylphénols (composés actifs) ;
- suppression significative de l'effet de discrimination ;
- diminution de l'effet d'adsorption ;
- limitation des pertes des composés peu résistants à la décomposition lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures (limitation de la dégradation des composés thermolabiles dans le port d'injection par exemple) ;
- augmentation de la quantité d'échantillon introduite dans la colonne tout en diminuant la largeur des pics.

D'autre part, la pression du pulsed splitless et le débit de gaz vecteur dans la colonne, deux paramètres pouvant influer sur la séparation de nos composés, ont également été étudiés afin d'optimiser l'impact de la fluctuation de six pressions du pulsed splitless (de 20 à 60 psi) puis de sept

débits de gaz dans la colonne (de 0,8 à 1,5 ml/min). Bergé (2012) a montré qu'aussi bien la pression que le débit avaient peu d'influence sur la résolution et la sélectivité des composés, en effet quels que soient les paramètres appliqués, les valeurs obtenues permettent de réaliser une bonne séparation. Le choix de la pression et du débit par Bergé (2012) s'est donc uniquement basé sur le meilleur compromis entre le respect des conditions de van-Deemter (hauteur équivalente d'un plateau la plus petite possible combiné à un nombre de plateaux théoriques élevé) et la maximisation de l'intensité de la réponse. C'est ainsi qu'une pression de 35 psi et un débit de 1,1 ml/min ont été retenus.

Pour finir, il a fallu choisir les températures de programmation du four. Ces résultats ont été obtenus en tenant compte des particularités du mode d'injection et de la colonne. La température initiale de la colonne a été fixée de façon à ce qu'elle soit inférieure de 15 à 30 °C à la température d'ébullition du solvant utilisé. Ainsi, la condensation en tête de colonne des solutés permet de concentrer les composés ciblés. Le point d'ébullition de l'acétate d'éthyle s'élevant à 77 °C, le programme débute par un palier à 50 °C. L'augmentation de la température se fait ensuite de manière régulière par paliers successifs pour atteindre une valeur finale de 280 °C. Enfin, la ligne de transfert couplant le chromatographe en phase gazeuse au spectromètre de masse est chauffée à 10 °C au-dessus de la température finale du four. Cette hausse est conseillée pour éviter toute condensation des solutés au niveau de l'interface. Le Tableau 20 récapitule les paramètres chromatographiques utilisés pour l'analyse des phtalates et alkylphénols.

Tableau 20 : Conditions chromatographiques

Paramètre	Valeur
Temps de splitless (min)	0,5
Pression du pulsed splitless (psi)	35
Débit colonne (ml/min)	1,1
Temps d'activation de *purge split* (min)	1,5
Température initiale du four (°C)	50 pendant 1 min
Programme de température du four (°C/min)	Augmentation jusqu'à 230°C à 30°C/min Augmentation jusqu'à 250°C à 8°C/min Augmentation jusqu'à 280°C à 30°C/min
Température finale du four (°C)	280 pendant 2,5 min
Température d'injection (°C)	270
Température ligne de transfert (°C)	290
Température source MS (°C)	230
Température quadripôle MS (°C)	150

2.3.2. Paramètres de quantification

L'analyse quantitative a été réalisée par spectrométrie de masse. L'utilisation de deux étalons internes de quantification (4nNP et DnBP-D4-Ring) a permis de s'affranchir des variations du volume injecté et des effets de matrices. Les paramètres définis au sein du LCPP sont :

- ionisation par impact électronique à 70 eV ;
- température de source de 230 °C ;
- température du quadripôle de 150 °C.

L'analyse s'effectue en mode SIM (*Single Ion Monitoring*). Ce mode permet la sélection des masses caractéristiques de chaque composé et augmente le rapport signal/bruit et de ce fait diminue la limite de détection. Le Tableau 21 donne les ions spécifiques utilisés pour la quantification et la

qualification des AP et des PAE. L'état du système analytique est vérifié après chaque nettoyage ou arrêt du spectromètre de masse en injectant une solution contenant nos composés à une concentration de 100 µg/l et en l'analysant en mode Scan. Contrairement au mode SIM, l'analyse en « *scan* » comptabilise les réponses de toutes les masses. Ce mode entraîne une baisse de résolution mais permet la recherche de tous les composés sortant du chromatographe.

Tableau 21 : Ions spécifiques pour la quantification et qualification des alkylphénols et phtalates

Familles	Composés	Masse molaire (g/mol)	Ion quantifiant (m/z)	Ions qualifiants (m/z)
Alkylphénols	OP	206	135	107-206
	NP	220	135	107-220
	HP	192	107	135-192
	4nNP	220	107	135-220
Phtalates	DEP	222.2	149	177-222
	DnBP	278.4	149	205-223
	BBP	312.4	149	206-238
	DEHP	390.6	149	167-279
	DnBP-D4-RING	282.4	153	227
	BBP-D4-RING	316.4	153	210

2.4.Performances analytiques

L'évaluation des performances analytiques de la méthode a été réalisée au sein du LCPP par Bergé (2012) et le personnel de la section « laboratoire eaux et sols du pôle environnement » (ENVLES) selon la norme NF T 90-210[18] (Bergé, 2012). Cette norme permet de vérifier les différents critères choisis :

- La fonction d'étalonnage ;
- La limite de quantification ;
- L'influence de l'étape de préparation (calcul des rendements) ;

En outre, l'estimation des incertitudes a été effectuée selon norme XP T 90-220 (2003). Ces différentes étapes sont présentées dans les paragraphes suivants.

2.4.1.Choix des étalons internes

Pour chacune des deux familles étudiées, deux étalons internes sont utilisés. Le premier étalon est l'étalon de quantification, il est ajouté dans l'extrait juste avant l'injection à une concentration connue et sert ainsi de référence. Le deuxième type d'étalon est ajouté, lui aussi en concentration connue, juste après l'étape de filtration pour séparer le dissous du particulaire. Son rôle consiste à confirmer que les étapes de préparation se sont déroulées correctement.

La détermination des concentrations par étalonnage interne permet de s'affranchir des effets de matrices, des pertes de composés cibles lors des étapes d'extraction et de purification ainsi que des variations de sensibilité du détecteur ou de variation du volume injecté. Cependant, ce procédé nécessite que les composés utilisés comme étalon interne ne soient pas présents dans les échantillons, soient distinguables des composés étudiés tout en ayant des caractéristiques physico-

[18] NF T 90-210 : Qualité de l'eau. Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Mai 2009

chimiques similaires. Une des solutions pour répondre à ces critères est l'utilisation d'un composé deutéré ou marqué au C^{13}.

C'est le choix qui a été fait pour les deux étalons internes utilisés lors du dosage des phtalates avec l'utilisation du DnBP-D4-Ring et du BBP-D4-Ring. Ces deux molécules se comportent exactement comme le DnBP et le BBP aussi bien pour l'étape d'extraction que lors de l'analyse (même temps de rétention…). Seule une masse plus importante pour les composés deutérés permet de les différencier lors de la quantification.

Pour les alkylphénols, la norme NF EN ISO 18857-1 recommande l'utilisation d'un nonylphénol marqué en C^{13} pour les 6 carbones du cycle aromatique, ce qui augmente sa masse permettant ainsi de quantifier l'ion 113. Cependant, lors des tests sur échantillons réels, nous avons pu remarquer des fortes réponses de l'ion 113 sur la plage d'analyse du temps de rétention du NP. Par conséquent, il était donc impossible d'utiliser le NP marqué en C^{13} pour quantifier les alkylphénols. Un deuxième choix s'est porté sur l'utilisation du 4nNP deutéré. Cependant, lors de l'étude de la linéarité des gammes d'étalonnage, une augmentation de la réponse de ce dernier en fonction des concentrations en AP a été observée au lieu de rester constante. Il s'est donc avéré impossible de travailler également avec cet étalon interne. Le choix s'est donc finalement porté sur le 4-n-NP (étalon de quantification) et le HP (étalon de rendement). Ces deux composés respectent les critères liés aux propriétés physico-chimiques et, après analyse, leur absence a été confirmée dans les échantillons réels. Ils conviennent donc parfaitement pour l'analyse des AP dans les eaux résiduaires.

2.4.2. Fonction d'étalonnage, linéarité du domaine de quantification

La fonction d'étalonnage est une fonction mathématique qui relie une valeur d'information à une grandeur, par exemple la concentration en analyte, à l'intérieur d'un certain intervalle. Dans le cadre de ces travaux, deux domaines de linéarité ont été validés. Le premier domaine est compris entre 5 et 100 µg/l et le deuxième entre 100 et 500 µg/l. La gamme « basse » comporte six points (5, 10, 25, 50, 75 et 100 µg/l) alors que la gamme « haute » est composée de cinq points (100, 200, 300, 400 et 500 µg/l). Afin de valider chaque domaine de linéarité, il est indispensable de réaliser 6 gammes d'étalonnage. La première servira à quantifier chacun des points des gammes suivantes. Pour chaque point, un biais est calculé en soustrayant la grandeur retrouvée par la grandeur théorique recherchée. Par exemple, si lors de l'analyse d'un point de gamme, la valeur retrouvée est de 60 µg/l au lieu des 50 µg/l théorique, alors le biais est de 10 µg/l. Ces biais sont ensuite comparés avec les Ecarts Maximaux Admissibles (EMA) pour chacun des niveaux de grandeur. Les EMA définis pour l'analyse des AP et des PAE sont de 20 % pour la gamme « basse » et de 10 % pour la gamme « haute ». Une fois, que les essais ont démontré que les biais étaient inférieurs aux EMA, les domaines d'étalonnage ont été validés.

2.4.3. Définition des rendements

L'étude des rendements permet de caractériser l'influence de l'étape de préparation lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage. Les rendements de la procédure d'extraction ont été déterminés par Bergé (2012) en dopant une matrice synthétique présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques (MES, azote, sels…) que celles des échantillons analysés au sein du laboratoire. La norme NF T 90-210 demande qu'un minimum de 5 séries de 2 répliques soit étudié. Les concentrations utilisées correspondaient à un point bas de la gamme (0,2 µg/l), à un point de milieu de gamme (1,0 µg/l) ainsi que la limite haute de quantification (10,0 µg/l). Les résultats

obtenus par Bergé (2012) sur l'étude de la phase dissoute sont résumés dans le Tableau 22. Les résultats soulignent que les rendements sont proches de 100 % pour tous les composés et sur toute la gamme de concentrations étudiée. Des tests ont aussi été réalisés sur les rendements d'extraction en HP et en BBP-D4-Ring pour s'assurer que leurs rendements d'extraction étaient les mêmes que celui des analytes étudiés. Ces validations ont été réalisées sur des matrices synthétiques devant avoir des compositions pouvant être comparées à celles d'échantillons réels. Pour ce faire, de la cellulose (à 300 mg/l) a été ajoutée à de l'eau milli-Q afin de simuler la matière en suspension. En plus des MES, divers composés ont été rajoutés notamment pour augmenter le taux d'azote ou d'autres sels minéraux. Des solutions d'eau synthètiques dopées avec du HP et en BBP-D4-Ring à une concentration de 4,0 µg/l ont été extraites, purifiées puis injectées en GC-MS. Les concentrations obtenues rentrent dans l'intervalle de 4,0 µg/l ± 25 % (valeur minimale de 3,2 µg/l et valeur maximale de 4,6 µg/l). Nous pouvons en conclure que ces composés se comportent comme les 2 AP et les 4 PAE étudiés et, aussi, que les rendements sont proches de 100 %.

Tableau 22 : Rendements des extractions des AP et des PAE (en %) (Source : Bergé, 2012)

Concentration	0,2 µg/l	1,0 µg/l	10,0 µg/l
OP	102 ± 4		
NP	101 ± 2		
DEP	99 ± 7	103 ± 6	97 ± 5
DnBP	102 ± 3	96 ± 7	91 ± 4
BBP	100 ± 4	100 ± 5	99 ± 3
DEHP	101 ± 4	100 ± 6	95 ± 6

2.4.4. Définition de la limite de quantification (LQ)

La limite de quantification (LQ), plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie, se détermine de façon expérimentale.

Pour ce faire, la norme NF T 90-210 recommande d'analyser au minimum n séries de r analyses (avec n ≥5 et r ≥2) d'une matrice représentative dopée avec les analytes à une concentration correspondant à la limite de quantification présupposée. D'après la norme NF T 90-210, la LQ est validée si l'exactitude des analyses pour une concentration égale à la LQ présupposée est inférieure à un EMA de 60 %. L'exactitude est confirmée si les deux inégalités suivantes sont vérifiées :

$$1)\quad \overline{\overline{z_{LQ}}} - 2 \times s_{LQ} > LQ - 60\,\% \times LQ$$

$$2)\quad \overline{\overline{z_{LQ}}} + 2 \times s_{LQ} < LQ + 60\,\% \times LQ$$

Avec Z_{LQ} la grandeur moyenne calculée et S_{LQ} l'écart-type de fidélité intermédiaire calculé.

Le LCPP a mis en place une fiche de calculs avec laquelle les données obtenues ont été traitées.. Les résultats sont visibles en Annexe 2. Toutes les LQ des composés étudiés ont été validées, nous confirmant que choisir une LQ de 0,1 µg/l pour nos composés dans la phase dissoute est possible.

2.4.5. Estimation des incertitudes

La première étape lors de l'estimation des incertitudes est l'identification des sources d'incertitude de la méthode d'analyse. Pour ce faire, Bergé (2012) a utilisé un diagramme d'Ishikawa ou méthode des 5M. D'après cette méthode, 5 aspects peuvent expliquer les incertitudes :

- Moyen ou matériel ;
- Matière (produis utilisés) ;
- Milieu (caractéristiques de l'environnement de travail) ;
- Méthode (mode opératoire) ;
- Main d'œuvre (personnel).

La détermination des incertitudes s'est déroulée selon la norme NF ISO 11352[19]. Le laboratoire (LCPP) a choisi de réaliser 8 séries de 2 analyses à partir de solutions réelles ou de matrice synthétique représentative des eaux analysées. Les incertitudes sont définies pour différents niveaux du domaine de quantification (LQ, 20 % et 80 % de la valeur maximale de la gamme). Travaillant avec deux gammes d'étalonnage, les incertitudes ont été définies pour chacun de ces trois points sur les deux gammes, c'est-à-dire 6 concentrations analysées (0,1 ; 0,2 et 0,8 µg/l pour la gamme basse ainsi que 1 µg/l ; 2 µg/l et 4 µg/l pour la gamme haute). Les incertitudes mesurées (u_c) prennent en compte deux facteurs : les incertitudes de la reproductibilité intralaboratoire (u_{Rw}) et les incertitudes liées aux biais méthode et laboratoire (u_b). Elle est calculée suivant la formule :

$$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_b^2}$$

Une fois les incertitudes calculées, un facteur d'élargissement de 2 est appliqué sur ces dernières afin d'obtenir un intervalle de confiance symétrique de 95 %, U = 2 x u_c. Les incertitudes sont différentes selon le niveau de concentration. Pour les concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 µg/l, les incertitudes sont de 50 % alors que pour les concentrations supérieures à 0,5 µg/l les incertitudes sont de 25 %. Les performances de cette technique d'analyse sont en adéquation avec les attentes de l'Office national des eaux et du milieu aquatique (Onema) afin d'obtenir les agréments. En effet, l'Onema impose que les incertitudes à la LQ ne soient pas supérieures à 60 % et que les incertitudes à une concentration égale à 3 fois la LQ (soit 0,3 µg/l dans notre cas) ne dépassent pas 50 %.

2.4.6.Contrôle des résultats

En plus des tests réalisés lors de la validation de méthode, le LCPP participe quatre fois par an à des essais interlaboratoires (EIL) organisés par l'association générale des laboratoires d'analyses et d'essais (AGLAE). Deux de ces essais portent sur les alkylphénols et les deux autres concernent l'analyse du DEHP. La participation à des essais interlaboratoires permet d'assurer la qualité des résultats et de démontrer sa compétence dans son domaine d'activité. Les EIL sont un moyen de valider la capacité du laboratoire à fournir des résultats justes, répétables. Ils peuvent permettre également de vérifier que les incertitudes ne sont par sur-ou sous-évaluées.

[19] NF ISO 11352 : Qualité de l'eau. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité. Février 2013

Dans notre cas, les essais sont réalisés sur une eau résiduaire, composée à 60 % d'eau d'entrée de station d'épuration et de 40 % d'eau de sortie de station d'épuration, par exemple, dopée par l'organisateur de l'EIL avec les composés à analyser dans des proportions inconnues des participants. En tout, 24 laboratoires participent à l'étude des alkylphénols dans les eaux résiduaires et 19 à celle sur le DEHP (AGLAE, 2015). Le nombre important de résultats envoyés par ces laboratoires permet de fournir des statistiques et de définir un Z-score. Ce Z-score confirme, lorsqu'il est inférieur à deux, que les résultats fournis par un laboratoire sont similaires à ceux des autres participants. Il est calculé en soustrayant les résultats du laboratoire par la moyenne de tous les participants puis en divisant par l'écart type :

$$Z_{score} = \frac{M_{labo} - m}{SR}$$

Avec M_{labo} : la concentration du laboratoire, m : la moyenne interlaboratoire et SR : l'écart-type interlaboratoire. Les Z-scores du laboratoire sont fournis dans le Tableau 23.

Tous les résultats obtenus depuis 2011 ont conduit à des Z-scores compris entre - 2 et 2 excepté en février 2013 sur l'analyse des AP. Ces résultats confirment la robustesse de la méthode mise en place au LCPP. Pour l'essai de février 2013 sur les AP, les résultats ont été expliqués par un problème d'étalon interne. En effet, le 4nNP utilisé comme étalon interne dans la méthode développée au LCPP avait été ajouté dans la solution à doser par l'organisateur AGLAE.

Tableau 23 : Z-score du LCPP aux EIL sur les AP et PAE

	2011	2012		2013			2014				2015	
	nov	Fév	nov	fév	sep	Déc	Fév	Juin	sep	nov	fév	juin
OP		0,42		20,27	2,08		0,03		0,25		-1,22	
NP		- 0,23		4,09	0,69		-0,97		-0,52		-1,45	
DEHP	-1,17		1,36			0,61		-0.21		0,10		0,10

Pour assurer un suivi en continu, des contrôles qualité ont été mis en place. Dans les séquences d'analyses des solutions de contrôle (un point par gamme) sont injectées en début de séquence, en fin de séquence et tous les 10 échantillons. Les résultats sont ensuite reportés sur une carte de suivi. Comme le montre l'Annexe 3, les analyses sont répétables. Cependant dans le cas où les contrôles seraient jugés non-satisfaisants, c'est-à-dire présentant une concentration hors des bornes de la carte de suivi, les résultats sont invalidés, l'origine de l'écart est recherchée et les échantillons sont réinjectés avec les contrôles une fois le problème résolu.

Bilan

Afin de collecter des échantillons d'eaux grises représentant le plus fidèlement possible les usages des particuliers et leurs rejets, un appel à volontaires a été réalisé pour la collecte d'échantillons d'eaux grises directement effectuée par des particuliers. Pas moins de 76 familles de volontaires ont répondu positivement pour participer à cette étude. Six types d'eaux grises avaient été identifiés, les eaux issues : des douches, des lave-linge, des lavabos, du nettoyage des sols, de la vaisselle manuelle et des lave-vaisselle. Afin de collecter ces eaux sans contamination par des personnes non formées pour réaliser des prélèvements d'eaux résiduaires, une procédure propre à chaque eau grise a été développée puis rédigée dans un fascicule de prélèvement. En plus de ce fasicule, un flaconnage adapté et une glacière étaient fournis aux volontaires.

En plus des alkylphénols et des phtalates, les paramètres généraux les plus courants dans l'étude des

eaux c'est-à-dire le pH, les matières en suspension, la demande chimique et biochimique en oxygène, l'azote total Kjeldahl ainsi que le carbone organique dissous et particulaire étaient mesurés.

Les analyses ont été réalisées au sein du Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP) ou du Laboratoire environnement, eau et systèmes urbains (Leesu) selon les normes internationales en vigueur. Les alkylphénols et les phtalates ont été quantifiés suivant une méthode interne développée au sein du LCPP par Bergé (2012). Le protocole défini consistait en l'analyse séparée des alkylphénols et des phtalates présents dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. L'extraction a été réalisée par extraction sur phase solide pour la phase dissoute et par ultrasons pour la phase particulaire. Puis, après avoir été purifiés à l'aide de cartouches d'alumine, les extraits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Tout comme pour les autres analyses réalisées au sein du LCPP, la méthode a été validée en suivant la norme NF T 90-210.

Chapitre 3 : Résultats et interprétations

1. Etude des paramètres généraux

L'étude des paramètres généraux est basée sur la mesure de 7 paramètres : pH, MES, NTK, DCO et la DBO_5, ainsi que COD et COP. Ces analyses permettent aussi de calculer la biodégradabilité, en calculant le rapport DCO sur DBO_5, ainsi que le COT correspondant à la somme du COD et du COP. Ces analyses ont été réalisées sur 165 échantillons provenant de six types d'eaux grises. 25 échantillons correspondaient à des eaux de douche, 25 à des eaux de nettoyage des sols, 25 à des rejets de lave-linge, 25 à des eaux de lave-vaisselle, 20 à des eaux de lavabos et 45 à des eaux de vaisselle manuelle. À l'exception des eaux de lavabo, l'objectif de 25 échantillons par matrice ou par type d'eau grise a été atteint. Les eaux de vaisselle manuelle sont plus importantes que les autres eaux grises du fait de pratiques observées très différentes dans les habitudes des volontaires.

1.1. Spécificité de la vaisselle manuelle

Contrairement aux cinq autres types d'eaux grises, plusieurs procédures de prélèvement ont été réalisées pour l'analyse des eaux de vaisselle manuelle. En effet, les volontaires pouvaient soit nettoyer leur vaisselle dans deux bacs distincts (ou séparés) et par conséquent réaliser le lavage de la vaisselle et son rinçage dans deux bacs différents, soit laver et rincer la vaisselle dans un bac unique. Le Tableau 24 donne les concentrations moyennes et les valeurs min-max pour les deux types de vaisselle. De même, les résultats de l'analyse des eaux mixtes (méthode « bac unique ») et les eaux de lavage et de rinçage (méthode « bacs séparés ») y sont détaillés. En plus de ces trois types d'eaux, la moyenne des eaux de lavage et de rinçage est fournie. Son calcul a été effectué en supposant que le volume d'eau utilisé pour nettoyer la vaisselle était identique à celui utilisé pour la rincer. La concentration moyenne est alors calculée comme suit : (concentration lavage + concentration rinçage) / 2.

Tableau 24 : Cas particulier des eaux grises issues de la vaisselle manuelle (valeurs moyennes, min-max)

	Lavage et Rinçage dans deux bacs séparés			Lavage et Rinçage dans un bac unique	Total
	Lavage (n=15)	Rinçage (n=15)	Moyenne (n=15	Eaux mixtes (n=15)	(n=30)
pH	6,8 (5,7 – 7,4)	7,4 (7,1 – 7,6)	7,1 (6,5 –7,5)	6,9 (6,4 – 7,9)	7,0 (6,4 – 7,9)
MES (mg/l)	485 (21 – 1900)	34,4 (2,6 – 150)	260 (12 – 972)	326 (19 – 1300)	294 (12,4 – 1300)
NTK (mgN/l)	24,2 (10,8 – 84,1)	2,8 (2,5 – 2,9)	13,5 (6 – 45,1)	11,2 (3,4 – 27,3)	12,3 (3,4 – 45,1)
DCO (mgO_2/l)	1640 (355 – 5600)	66,6 (22 – 277)	853 (197 – 2819)	919 (124 – 2620)	886 (124 – 2819)
DBO5 (mgO_2/l)	813 (180 – 2500)	57,31 (7,0 – 240)	435 (128 – 1258)	474 (70 – 1170)	455 (70 – 1258)
DCO/DBO_5	2,09 (1,25 – 4,79)	1,58 (0,16 – 2,53)	1,83 (0,94 – 2,72)	1,97 (1,38 – 2,77)	1,90 (0,94 – 2,77)
COD (mgC/l)	133 (91,4 – 253)	7,5 (3,3 – 17,5)	70,3 (48,7 – 135)	80,6 (22,8 –125)	75,5 (22,8 – 135)
COP (mgC/g.MES)	617 (520 – 705)	553 (455 – 810)	585 (527 – 687)	593 (473 – 695)	589 (473 – 695)
COT (mgC/l)	466 (147 – 1396)	17,7 (9,6 – 41,0)	242 (114 – 314)	299 (32 – 699)	271 (32 – 699)

Si l'on compare les concentrations obtenues pour les eaux de lavage et de rinçage, les eaux de lavage apparaissent logiquement beaucoup plus chargées. Pour le pH, les eaux de lavage sont légèrement plus acides que les eaux de rinçage. Pour les autres paramètres, les concentrations entre les deux types d'eaux sont dans un rapport de 10 (NTK) à 25 (DCO et COT). Lors de la comparaison des valeurs obtenues par calcul de la moyenne des eaux de lavage et de rinçage, avec les concentrations mesurées sur les eaux mixtes, il apparaît clairement une forte similitude entre les 2 jeux de données. Cette similitude permet de valider l'hypothèse d'un volume d'eau équivalent pour le lavage et le rinçage. En raison de cette similitude, et dans un souci de simplification, il a été décidé de considérer les deux méthodes d'échantillonnage décrites (bacs séparés ou unique) comme un seul et même type d'eau : la vaisselle manuelle. Aussi, dans le Tableau 25 qui synthétise les résultats d'analyses pour chaque type d'eaux, pour le cas spécifique de la vaisselle manuelle c'est la moyenne des concentrations mesurées sur les eaux mixtes et celle des eaux de lavage et de rinçage (bacs séparés) issue du Tableau 24 qui est fournie pour chaque paramètre.

Tableau 25 : Paramètres généraux pour toutes les eaux grises (moyenne, min-max)

	Douche (n=25)	Lave-linge (n=25)	Lave-vaisselle (n=25)	Vaisselle Manuelle (n=30)	Lavabo (n=20)	Sols (n=25)
pH	7,7 (7,1 – 7,9)	7,5 (6,5 – 8,6)	9,1 (5,6 – 10,3)	7,0 (6,4 – 7,9)	7,3 (7,0 – 7,7)	7,1 (3,3 – 8.3)
MES (mg/l)	48,7 (2,50 – 190)	155 (36 – 300)	248 (27 – 880)	294 (12,4 – 1300)	131 (26 – 360)	285 (32 – 1200)
NTK (mgN/l)	9,9 (6,0 – 14,1)	32,7 (5,3 – 113)	27,2 (5,7 – 52,2)	12,3 (3,4 – 45,1)	9,20 (3,7 – 13,4)	40,5 (6,0 – 363)
DCO (mgO_2/l)	292 (49 – 724)	1477 (439 – 2860)	1859 (506 – 2860)	886 (124 – 2819)	489 (167 – 1091)	2302 (245 – 13900)
DBO_5 (mgO_2/l)	132 (14 – 380)	585 (150 – 1150)	928 (200 – 2170)	455 (70 – 1258)	267 (91 – 590)	854,8 (100 – 5250)
DCO/DBO_5	2,24 (1,49 – 3,50)	2,68 (1,58 – 5,77)	2,15 (1,40 – 3,94)	1,90 (0,94 – 2,77)	1,96 (1,13 – 2,79)	3,25 (1,50 – 7,51)
COD (mgC/l)	32,7 (7,61- 76,6)	155 (43,7 – 276)	319 (57,8 – 605)	75,5 (22,8 – 135)	63,5 (17,7 – 63,5)	132 (37,2 - 322)
COP (mgC/gMES)	513 (223 – 568)	516 (273 – 610)	513 (279 – 638)	589 (473 – 695)	393 (239 – 618)	435 (159 – 632)
COT (mgC/l)	60,3 (9,3 – 142)	239 (65 – 451))	425 (120 – 691)	271 (32 – 699)	112 (44,9 – 219)	253 (36,7 – 814)

A cause de l'absence de valeurs réglementaires spécifiques aux rejets d'eaux grises les concentrations mesurées pour chacun des paramètres ont été comparées aux valeurs limites fixées pour les rejets en réseau dans le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine du 9 juillet 2012.

1.2.Interprétation des résultats des paramètres généraux

1.2.1.pH

Si l'on compare les valeurs de pH obtenues au cours de cette étude à celles issues de la littérature, on obtient des niveaux identiques tant avec les pH des eaux grises en général (Tableau 15) qu'avec ceux des différents types d'eaux grises (Tableau 16). Seule une différence est relevée pour les eaux générées par le lave-vaisselle. En effet, les pH de notre étude sont plus alcalins (moyenne calculée à pH 9,1 et médiane à 9,7) que ceux relevés dans la littérature (pH 8,2). Toutefois, les tendances observées sont les mêmes, à savoir que les eaux générées par les lave-vaisselle sont les plus basiques, les autres types d'eaux grises sont plutôt neutres. On peut noter que les valeurs de pH les plus faibles ont été mesurées pour les eaux de nettoyage de sols, certaines se révélant acides (pH minimum mesuré à 3,30). Les mesures de pH pour chaque type d'eau sont relativement

reproductibles, le coefficient de variation (CV = 100 x écart-type / moyenne) étant équivalent voire inférieur à l'incertitude déterminée au laboratoire (7 %), excepté pour les eaux de lavage des sols et celles issues du lave-vaisselle (CV de l'ordre de 15 %). Pour ces deux derniers types d'eaux, les valeurs minimum et maximum obtenues sont différentes d'environ 5 unités pH. Ceci peut s'expliquer par la disparité de la composition des produits ménagers utilisés. Si l'on se réfère aux limites fixées dans le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine (pH situé entre 5,5 et 8,5), des dépassements ont été relevés uniquement pour les eaux produites par le lave-vaisselle et le lavage des sols.

1.2.2.MES

Pour ce paramètre, la médiane, les percentiles 10 et 90 (traits rouges inférieur et supérieur respectivement) et les quartiles 1 (25 %) et 3 (75 %) – bords inférieur et supérieur de la boîte – obtenus sur chacun des types d'eau sont représentés sous forme de boîtes à moustache dans la Figure 9. Pour les MES, des différences ont été mises en évidence par rapport aux études précédentes (Tableau 15 et Tableau 16). Ainsi, seules les concentrations mesurées pour les lave-linge (entre 36 et 300 mg/l) et la vaisselle manuelle (de 12 à 1300 mg/l) sont comparables aux données de la littérature (Tableau 16). En règle générale, les valeurs de MES relevées au cours de cette étude se révèlent en effet plus faibles. C'est notamment le cas des eaux de douche, pour lesquelles la moyenne obtenue (49 mg/l) est très largement inférieure aux concentrations relevées dans la littérature, voisines de 300 mg/l. Ceci pourrait s'expliquer par des méthodes d'échantillonnage différentes ainsi que des biais échantillonage. Par ailleurs, il faut noter que la majorité des concentrations observées sont inférieures à la limite fixée dans le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine (600 mg/l). Cependant, les eaux de lavage de sols et de vaisselle (manuelle ou automatique) se révèlent être une source non négligeable de MES. En effet, les moyennes et valeurs max les plus élevées ont été obtenues pour les eaux de vaisselle (moyenne : 294 mg/l ; max = 1300 mg/l) et de nettoyage de sols (285 mg/l ; 1200 mg/l) suivies par les eaux générées par les lave-vaisselle (248 mg/l ; 880 mg/l).

1.2.3.NTK

Les concentrations en NTK mesurées dans le cadre de cette étude (comprises entre 9,2 et 40,5 mgN/l), représentées sur la Figure 9, sont, en général, nettement supérieures aux valeurs retrouvées dans la littérature pour les eaux grises (9,5 mgN/l, Tableau 15). Elles sont, cependant, en accord avec celles observées pour chacun des types d'eaux grises (Tableau 16). Ce constat peut s'expliquer par un phénomène de dilution. En effet, si l'on examine de plus près les eaux de douche (47 l) et de lavabos (7 l), pour lesquelles aucune donnée n'existe dans la littérature, elles contiennent trois fois moins d'azote (moyennes et médianes voisines de 10 mgN/l, valeurs max aux environs de 15 mgN/l) que les eaux de lave-linge et de lave-vaisselle (moyennes et médianes proches de 30 mgN/l). La variabilité la plus importante a été obtenue pour les eaux de lavage de sols (CV = 200 %) qui présentent par ailleurs les concentrations les plus élevées (moyenne à 40,5 mgN/l). Enfin, l'ensemble des concentrations observées s'avère relativement faible, au regard du règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine (limite fixée à 150 mgN/l).

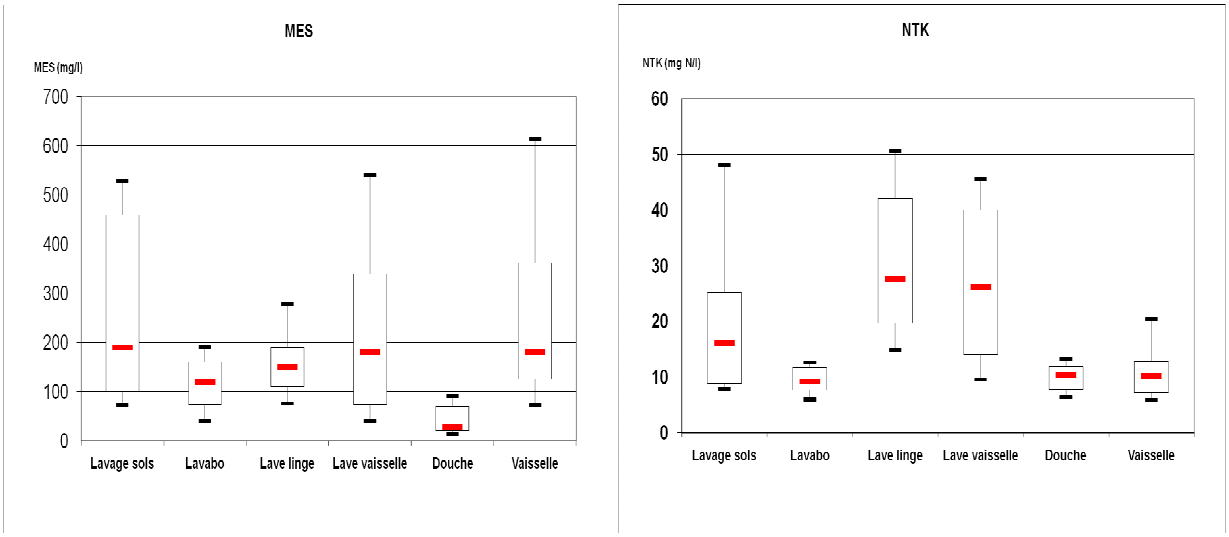


Figure 9 : Concentrations en MES (a) et NTK (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90)

1.2.4.DCO

Pour chaque type d'eau, on observe une grande variabilité des concentrations (Figure 10). Ceci est cohérent avec les données de la littérature. Cette variabilité est plus marquée pour les eaux de lavage de sols (CV = 130 %). Si l'on compare les résultats de cette étude aux données du Tableau 16, des similitudes apparaissent dans les tendances observées et les plages des valeurs mesurées, même si pour les lavabos et les lave-vaisselle, les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude sont légèrement plus élevées. Par exemple, pour les eaux générées par les lave-vaisselle, la moyenne et la médiane des valeurs obtenues sont respectivement égales à 1859 et 2008 mgO_2/l alors que Friedler (2004) annonce une DCO de 1296 mgO_2/l pour ce même type d'eau. Nos résultats soulignent que les eaux issues du lavage des sols et des lave-vaisselle sont chargées en DCO, plus particulièrement pour le lavage des sols. Les moyennes relevées pour ces deux types d'eau, respectivement égales à 2302 mgO_2/l et 1859 mgO_2/l, sont proches voire supérieures à la limite fixée par le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine (2000 mgO_2/l).

1.2.5.DBO_5

Les deux types d'eau (lavage des sols et lave-vaisselle) présentent également des valeurs élevées en DBO_5 (Figure 10). En effet, les moyennes mesurées (855 mgO_2/l pour le lavage des sols et 928 mgO_2/l pour les lave-vaisselle) sont supérieures à la limite fixée par le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine (800 mgO_2/l). Si l'on examine les médianes et moyennes pour chaque type d'eau, on retrouve une tendance identique à celle observée pour la DCO. La variabilité des mesures est similaire pour tous les types d'eau (CV compris entre 50 et 75 %), excepté pour les eaux de nettoyage des sols qui présentent un coefficient de variation jusqu'à 2 fois plus élevé (130 %). La comparaison avec la littérature ne montre pas de différence notable sauf pour les lave-linge pour lesquels des valeurs nettement plus élevées ont été obtenues dans le cadre de cette étude (étendue min-max des mesures de 150 à 1150 mgO_2/l contre la plage 48-472 mgO_2/l issue de la bibliographie) et à l'inverse pour les eaux de douche moins chargées (étendue de 14 à 380 mgO_2/l) comparées aux valeurs du Tableau 16 (200-600 mgO_2/l).

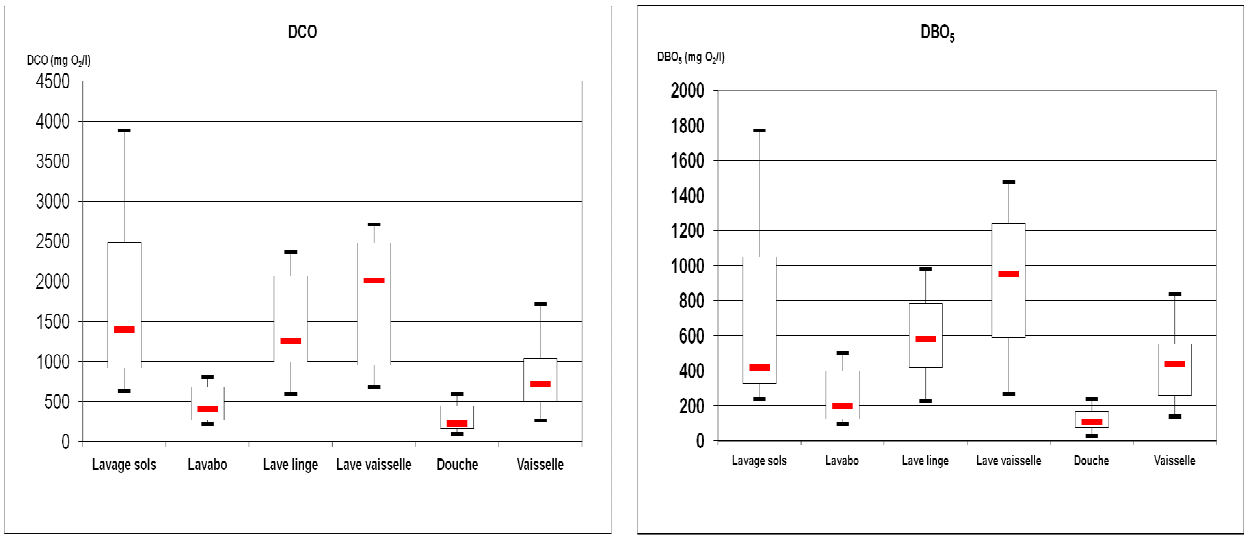


Figure 10 : Concentrations en DCO (a) et DBO5 (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90)

1.2.6. Biodégradabilité

La biodégradabilité (exprimée par le rapport DCO/DBO_5) est équivalente quel que soit le type d'eau (entre 1,87 et 2,68 en moyenne, Tableau 25), excepté pour le lavage des sols, pour lequel elle est significativement plus élevée (moyenne à 3.25). Ainsi, à l'exception des eaux du nettoyage des sols, toutes les eaux grises apparaissent comme biodégradables ($DCO/DBO_5 < 3$).

1.2.7. COT

Pour ce paramètre (Tableau 25), les concentrations les plus élevées ont été obtenues pour les eaux de lave-vaisselle (médiane à 448 mgC/l). Une nouvelle fois, les eaux de lavage de sols présentent la plus grande variabilité (valeurs comprises entre 36,7 (min) et 814 (max) mgC/l) ; le coefficient de variation (CV 85 %) est similaire à celui de la vaisselle manuelle (80%) et est deux fois plus élevé que celui des autres types d'eau.

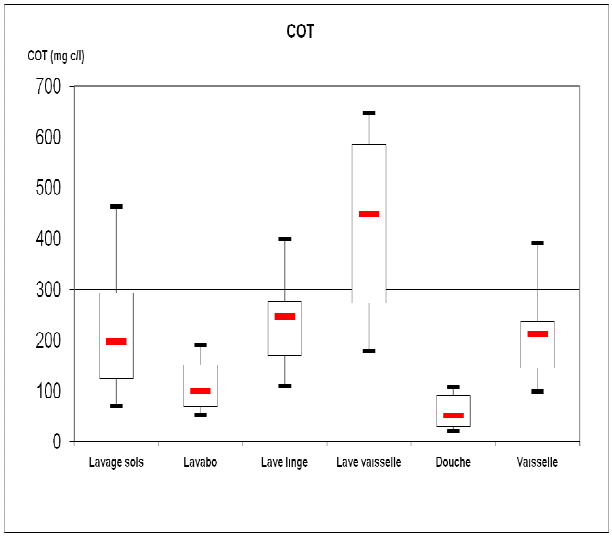


Figure 11 : Concentrations en COT (d10-Q1-médiane-Q3-d90)

1.2.8. COP

Les teneurs obtenues pour le COP (Figure 12 et Tableau 25) sont relativement homogènes pour les eaux issues des lave-linge (moyenne à 516 mgC/gMES), des lave-vaisselle (513 mgC/gMES) et des douches (513 mgC/gMES). Les teneurs les plus faibles ont été obtenues pour les eaux issues des

lavabos (393 mgC/gMES en moyenne), au contraire les eaux de vaisselle manuelle apparaissent comme les plus chargées (589 mgC/gMES). Pour ces dernières, la valeur minimum mesurée (473 mgC/gMES) est environ 2 fois plus élevée que celles relevées pour les autres types d'eau. Il est intéressant de noter qu'il s'agit du seul paramètre pour lequel les eaux de nettoyage de sols présentent des teneurs dans la fourchette basse comparées aux autres sources. Par ailleurs, pour un même type d'eau, les concentrations sont particulièrement peu dispersées, les coefficients de variation (compris entre 10 et 30%) pouvant correspondre aux incertitudes de mesure et le rapport d90/d10 étant inférieur à 2.

1.2.9.COD

Le COD montre une tendance similaire à celle observée pour le COT (Figure 12), à savoir des concentrations plus faibles pour les douches (moyenne égale à 33 mgC/l) et au contraire des valeurs prépondérantes pour les eaux de lave-vaisselle jusqu'à 10 fois supérieures (319 mgC/l). Les variabilités obtenues pour ce paramètre sont similaires pour tous les types d'eau (CV voisin de 50 %), à l'exception des lavabos (CV = 80%). Quel que soit le type d'eau, la contribution du COD au COT est équivalente, voisine de 60 %, exception faite, toutefois, des eaux issues de la vaisselle manuelle dont la proportion de COD est de 20 % et celles issues de lave-vaisselle avec 75 % de COD.

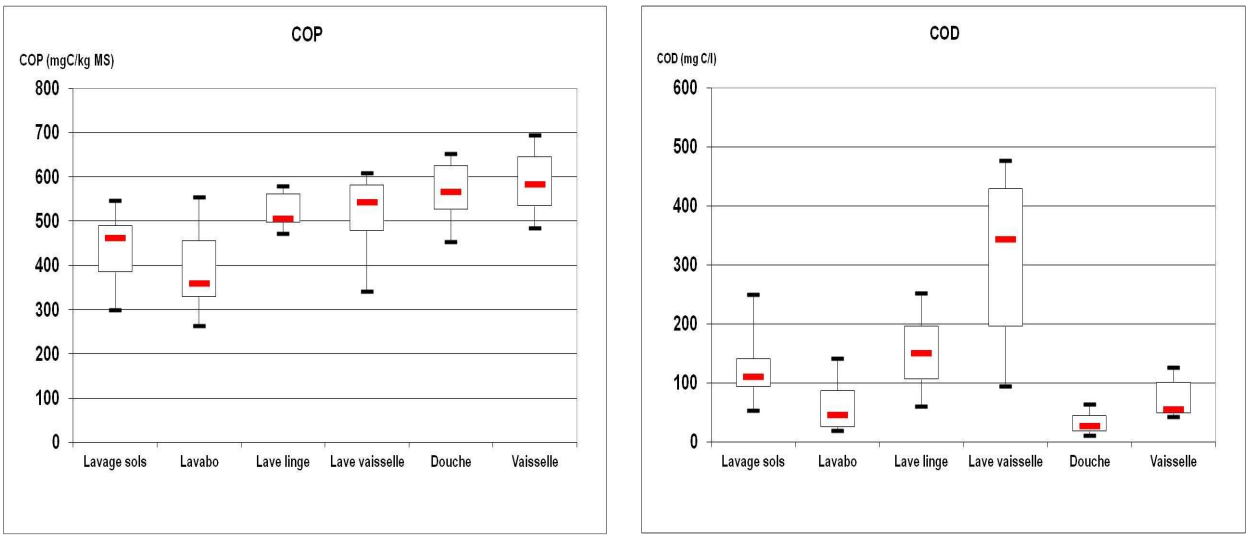


Figure 12 : Teneurs en COP (a) et concentrations en COD (b) (d10-Q1-médiane-Q3-d90)

Dans le cadre de ces travaux, les prèlèvements ont été réalisés à chaque fois chez un volontaire différent. Cependant pour trois types d'eaux grises (douche, lave-linge et vaisselle manuelle), une étude intra-foyer a été réalisée. Cette étude a consisté à demander à un volontaire de réaliser cinq prélèvements successifs sur 5 jours, au sein d'une même semaine, pour un même type d'eau. En tout, trois volontaires ont donc participé à ces travaux. Cette étude avait pour but d'étudier la variabilité des paramètres généraux. L'hypothèse de départ était qu'en réalisant les prélèvements au sein d'un même foyer, les CV devraient être plus faibles que pour l'ensemble des eaux grises. En effet, la variabilité due à des produits et des habitudes différents d'un particulier à un autre n'intervenait plus dans ce cas. Le Tableau 26 fournit les résultats pour les paramètres généraux obtenus pour l'ensemble des eaux grises afin de les comparer aux données obtenues au sein d'un même foyer. Globalement, il a été mis en évidence que la variabilité spatiale (pour l'ensemble des échantillons d'une eau grise donnée) est plus forte que la variabilité intra-foyer (pour les répétitions au sein d'un même foyer). Quelques exceptions toutefois, les CV sont similaires pour le pH quel que soit le type d'eau considéré, ainsi que pour le NTK dans les eaux de douches. Les variations observées

pour l'ensemble des eaux grises sont d'ailleurs supérieures aux incertitudes analytiques (7 % pour le pH et 29 % pour le NTK). Pour tous les autres paramètres dans les eaux de douches et de vaisselle, une diminution significative de la variabilité a été démontrée quand sont comparées les variabilités spatiales et intra-foyer. Cette forte variabilité, d'un foyer à l'autre, peut être reliée : (i) à l'usage de produits différents, mais aussi (ii) à des habitudes différentes comme notamment les volumes d'eau et la quantité de produits utilisés durant une douche et lors de la vaisselle qui peut diluer plus ou moins la charge polluante. Concernant les eaux de lave-linge, il est intéressant de noter, le NTK mis à part, une faible diminution de la variabilité. Ce résultat laisserait supposer que la variabilité liée aux produits est tout aussi importante que celle liée à la nature du linge. En effet, lors des cinq lavages au sein d'un même foyer, les mêmes produits ont été utilisés alors que la nature des vêtements a changé d'une lessive à l'autre.

Tableau 26 : Comparaison des paramètres généraux dans les échantillons franciliens par rapport aux échantillons intra-foyer (moyenne, min-max, CV)

	Douche		Lave-linge		Vaisselle manuelle	
	Total	Intra-foyer	Total	Intra-foyer	Total	Intra-foyer
pH	7,7 7,1 – 7,9 3 %	7,8 7,7 – 7,9 1 %	7,5 6,5 – 8,6 6 %	7,4 7,3 – 7,6 2 %	7,0 6,4 – 7,9 6%	7,4 7,2 – 7,5 2 %
MES (mg/l)	48,7 2,50 – 190 57 %	62,8 39,0 – 88,0 35 %	155 36 – 300 49 %	135 46 – 220 52 %	294 12,4 – 1300 99 %	187 111 – 376 58 %
NTK (mgN/l)	9,9 6,0 – 14,1 25 %	10,7 7,4 – 14,1 23 %	32,7 5,3 – 113 67	19,8 14,4 – 25,1 27	12,3 3,4 – 45,1 69 %	8,6 6,7 – 11,2 20 %
DCO (mgO2/l)	292 49 – 724 65 %	451 268 – 724 39 %	1477 439 – 2860 46 %	1024 541 – 1469 38 %	886 124 – 2819 72 %	654 449 – 1035 42 %
DBO5 (mgO2/l)	132 14 – 380 54 %	170 110 – 240 31 %	585 150 – 1150 47 %	582 290 – 790 36 %	455 70 – 1258 65 %	402 270 – 595 40 %
DCO/DBO5	2,24 1,49 – 3,50 23 %	2,62 2,42 – 3,02 9 %	2,68 1,58 – 5,77 34 %	2,15 1,40 – 3,94 25 %	1,90 0,94 – 2,77 23 %	1,63 1,45-1,80 9 %
COD (mgC/l)	32,7 7,61- 76,6 62 %	57,1 44,4 – 68,9 19 %	155 43,7 – 276 47 %	125 70,8 – 187 36 %	75,5 22,8 – 135 52 %	67,9 48,7 – 135 56 %
COP (mgC/gMES)	513 223 – 568 21 %	526 480 – 552 5 %	516 273 – 610 15 %	527 473 – 568 8 %	589 473 – 695 15 %	590 527 – 687 11 %
COT (mgC/l)	60,3 9,3 – 142 61 %	89,9 65,9 – 111 18 %	239 65 – 451 46 %	196 93,7 – 258 34 %	271 32 – 699 15 %	189 114 – 315 42 %

1.3.Eau grise reconstituée

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature traitant les eaux grises dans leur ensemble (c'est-à-dire mélangées), les valeurs des paramètres généraux ont été calculées pour une eau grise que nous appellerons "re-constitutée". Les données pour ces eaux reconstituées sont obtenues à partir des médianes des concentrations mesurées pour chacun des paramètres et des volumes de chaque type d'eau domestique consommés par jour et par habitant (Tableau 27) comme suit :

$$C_{\text{eau grise re-constituée}} = \Sigma_i C_i V_i / \Sigma_i V_i$$

avec C_i les médianes des eaux grises suivies dans cette étude et V_i les volumes d'eau associés à chaque type d'eau grise. Le même calcul a été réalisé mais en utilisant les concentrations moyennes des concentrations mesurées (Tableau 27).

Tableau 27: Caractéristiques de l'eau grise « re-constituée »

concentrations	pH	MES (mg/l)	NTK (mgN/l)	DCO (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	DCO/DBO5	COD (mgC/l)	COP (mgC/kgMS)
Médianes	7,6	82	14,2	536	277	2,24	70,5	536
Moyennes	7,6	110	15,2	671	301	2,26	76,2	541

Cette eau, biodégradable, a un pH relativement neutre et une concentration en NTK modérée. Comparée aux valeurs issues de la littérature (Tableau 15), elle présente globalement des caractéristiques physico-chimiques comparables à celles d'un mélange d'eaux grises. Les MES se distinguent, car la concentration de notre eau grise re-constituée (82 mg/l) est significativement plus faible que les valeurs du Tableau 15, comprises entre 125 mg/l (Chaillou et al, 2011) et 845 mg/l (Halalsheh et al, 2008). Cet écart peut s'expliquer par la différence entre les MES dans les eaux de douches et celles de la littérature (49 mg/l dans le cadre de notre étude contre une tendance, somme toute élevée, aux alentours de 300 mg/l dans la littérature). Cet écart est d'autant plus important que les douches représentent la majorité des eaux grises (environ 39 %). Cette comparaison confirme la représentativité de nos échantillons et la légitimité des hypothèses, sur les volumes, pour la reconstitution de cette eau re-constituée.

Bilan
De cette étude, il ressort très clairement que les eaux issues des lave-vaisselle et du nettoyage des sols sont les plus chargées, tous paramètres confondus, au contraire des eaux de lavabo et de douche qui présentent en règle générale des concentrations beaucoup plus faibles que les autres types d'eau. Une telle tendance n'avait encore jamais été mise en évidence pour le nettoyage des sols (Tableau 4). En se référant au règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine, à quelques dépassements près, les eaux grises étudiées présentent en moyenne des concentrations inférieures aux limites de rejet fixées. Des variabilités spatiales supérieures à 20 % ont été relevées pour tous les paramètres (sauf le pH) et tous les types d'eaux grises ; elles sont cependant plus marquées pour les eaux de lavage de sols. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de composition des produits disponibles dans le commerce et par la nature des sols (dalle plastique, carrelage, bois stratifié).

2. Etude des alkylphénols et phtalates

2.1. Occurrences

L'occurrence, soit la présence des composés recherchés, a été définie à partir des limites de quantification (0,1 µg/l pour la phase dissoute et 0,07 µg/l pour la phase particulaire). Le polluant était considéré comme présent dans nos échantillons à condition qu'il soit quantifiable dans au moins une des deux phases analysées (dissoute ou particulaire). Les résultats de la Figure 13 sont donnés en pourcentage (%) : le nombre de fois où le composé était présent a été divisé par le nombre total d'échantillons pour le type d'eau concerné (par exemple 25 pour les lave-linge). Sur cette figure, il apparaît que la présence de l'OP est variable en fonction du type d'eau. On le trouve dans 25 % des échantillons analysés pour les eaux des douches et de lavabos et dans 90 % des échantillons pour les eaux de lave-linge. Vu la faible occurrence observée pour certains types d'eau, il est hasardeux de vouloir interpréter les résultats pour ce composé. Par la suite, les concentrations en OP seront fournies uniquement à titre d'information. Pour les autres composés, nous pouvons

observer leur caractère ubiquiste. En effet, le NP et les phtalates sont présents dans plus de 75% des échantillons. En outre, le NP, le DEP, le DnBP et le DEHP sont quantifiables dans tous les échantillons (à l'exception d'un échantillon de lavabo pour le DEP).

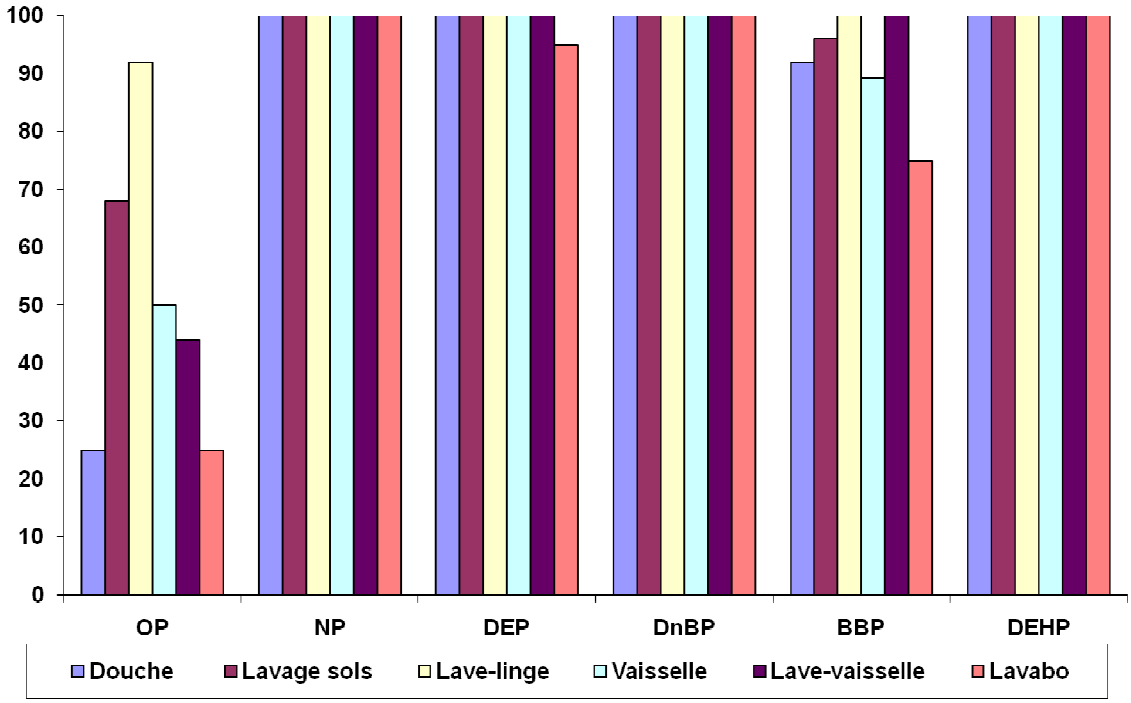


Figure 13 : Occurrence des alkylphénols et des phtalates (en%) dans les eaux grises

2.2.Concentrations

Dans ce chapitre, seules les concentrations totales (D+P) sont considerées. Elles correspondent a la somme des concentrations dissoute et particulaire pour une substance donnée. Pour les calculer, quatre cas de figure sont possibles :

- La substance est quantifiée dans les 2 phases, alors :

$$[D+P]\ (\mu g/L) = [D]\ (\mu g/L) + [P]\ (\mu g/L)$$

- La substance est uniquement quantifiée dans la phase dissoute, alors :

$$[D+P]\ (\mu g/L) = [D]\ (\mu g/L) + LQ_{particulaire}\ (\mu g/L)$$

- La substance est uniquement quantifiée dans la phase particulaire, alors :

$$[D+P]\ (\mu g/L) = LQ_{dissoute}\ (\mu g/l) + [P]\ (\mu g/l)$$

- La substance n'est quantifiée dans aucunes deux phases alors :

$$[D+P] < LQ, \text{ avec } LQ = LQ_{dissoute}\ (\mu g/L) + LQ_{particulaire}\ (\mu g/L)$$

2.2.1. Spécificité de la vaisselle manuelle

Lors de l'analyse des résultats pour les eaux de lavage et celles des eaux de rinçage (vaisselle avec deux bacs séparés) deux tendances se dégagent. Les concentrations en NP et en DEP dans les eaux de lavage et celles de rinçage sont similaires. Ces résultats amènent à se poser la question de la provenance de cette pollution pour ces eaux. Peut-être provient-elle directement de la vaisselle en elle-même ou des bacs ayant servi pour le nettoyage et le rinçage ? La deuxième tendance concerne les trois autres phtalates qui ont des concentrations médianes dans les eaux de lavage supérieures à celles des eaux de rinçage (entre 2 et 3 fois supérieures). Ces résultats nous permettent d'en déduire qu'une des sources de pollutions prédominantes est le nettoyage de la vaisselle. Ces phtalates peuvent donc venir soit directement des aliments (Serrano et al., 2014), soit des détergents utilisés. Les deux tendances précédemment évoquées ont un impact, en fonction des composés, sur la moyenne pour les eaux de vaisselle manuelle avec deux bacs. En effet, les concentrations médianes obtenues par la moyenne sont identiques à celles du lavage et du rinçage prises séparément pour le NP et le DEP alors que dans le cas du DnBP, du BBP et du DEHP, les concentrations moyennes sont comprises entre celles du lavage et celles du rinçage.

Concernant la comparaison entre les eaux moyennes avec deux bacs et celles avec un bac unique, les concentrations obtenues pour les deux types de nettoyage sont généralement similaires. En valeur absolue des différences sont toutefois observées pour les médianes du DEP et du DnBP (0,79 µg/l pour la méthode « deux bacs » contre 1,86 µg/l pour la méthode « bac unique » pour le DEP, et 4,76 µg/l contre 3,07 µg/l pour le DnBP). Cependant, lorsque les ordres de grandeur de concentrations et les fourchettes sont comparées, nous remarquons une forte similarité, laissant envisager que les niveaux sont semblables pour ces deux types de nettoyage. Pour les trois autres composés en revanche, les concentrations médianes sont analogues.

Au vu de ces résultats, il a été décidé de considérer l'ensemble des deux méthodes d'échantillonnage (lavage dans deux bacs ou lavage dans un seul bac) comme faisant partie d'une même population correspondant au type d'eau : vaisselle manuelle. Les résultats affichés dans la dernière colonne du Tableau 28 représentent la médiane des eaux mixtes et de la « moyenne » des eaux de lavage et de rinçage. Ce sont ces données qui seront utilisées pour caractériser la vaisselle manuelle et comparer ce type d'eau avec les autres eaux grises.

Tableau 28 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) en fonction des méthodes de vaisselle manuelle (médiane, d10-d90)

	Lavage et Rinçage dans deux bacs séparés			Lavage et Rinçage dans un bac unique	Total
	Lavage (n=15)	Rinçage (n=15)	Moyenne (n=15)	Eaux mixtes (n=15)	(n=30)
OP	0,17 (< LQ – 0,19)	0,29 (< LQ – 1,05)	0,21 (< LQ – 0,63)	0,17 (<LQ – 0,31)	0,17 (< LQ – 0,49)
NP	0,52 (0,38 – 1,13)	0,42 (0,23 – 0,63)	0,49 (0,41 – 0,88)	0,49 (0,34 – 0,90)	0,49 (0,.34 – 0,94)
DEP	0,78 (0,65 – 4,66)	0,80 (0,45 – 2,40)	0,79 (0,60 – 2,78)	1,86 (0,53 – 1,86)	1,28 (0,56 – 5,33)
DnBP	6,42 (2,35 – 12,2)	2,16 (1,51 – 5,90)	4,76 (1,98 – 8,01)	3,07 (1,52 – 10,7)	3,45 (1,58 – 9,51)
BBP	0,35 (< LQ – 0,65)	0,20 (< LQ – 0,25)	0,26 (0,18 – 0,44)	0,20 (< LQ– 0,65)	0,21 (< LQ– 0,62)
DEHP	12,3 (4,92 – 21,7)	4,82 (3,34 – 6,48)	8,68 (4,60 – 14,6)	8,33 (2,74 – 35,06)	8,33 (3,73 – 28,5)

LQ : 0,17 µg/l

2.2.2.Comparaison des concentrations dans les différentes eaux grises

Le Tableau 29 donne les concentrations en alkylphénols et phtalates dans chaque type d'eau grise. Globalement, deux types d'eaux apparaissent plus contaminés que les autres quels que soient les composés à l'exception du DEP. Les eaux de lave-linge et de nettoyage des sols sont les plus contaminées avec des niveaux pouvant être 21 fois plus élevés (différence de concentration observée pour le BBP entre la vaisselle manuelle et le nettoyage des sols). Pour l'OP la majorité des résultats sont inférieurs ou très proches de la LQ (0,17 µg/l). Quatre valeurs médianes sur six sont égales à la LQ et les deux autres médianes atteignent 0,24 µg/l pour le nettoyage des sols et 0,35 µg/l pour les lave-linge, ce qui reste des valeurs faibles. En ce qui concerne le NP, ce dernier est quantifiable dans tous les échantillons avec une valeur minimale de 0,31 µg/l (eaux de lavabo). Si l'on s'intéresse aux phtalates, on peut noter qu'à l'exception du BBP qui a des concentrations proches de l'OP pour les eaux de douches, de lave-vaisselle, de vaisselle manuelle et de lavabo (entre 0,21 et 0,36 µg/l), tous les autres phtalates ont des concentrations supérieures aux alkylphénols. Ces résultats sont donc en adéquation avec les productions mondiales (Peijnenburg and Struijs, 2006 et Berryman et al., 2003). Un point intéressant, toujours pour les phtalates, concerne les concentrations importantes du DnBP dans les eaux de lave-vaisselle alors que les concentrations des autres phtalates dans les rejets de lave-vaisselle sont similaires aux eaux grises provenant de la vaisselle manuelle et des lavabos. La question sur l'origine de cette différence pour ce composé n'a pas été élucidée.

Malgré le nombre important d'échantillons, un écart significatif existe entre les concentrations médianes et les concentrations moyennes soulignant la forte variabilité des concentrations mesurées (comme le confirme la valeur des CV). En effet, toutes les concentrations moyennes sont plus fortes que les médianes, avec des valeurs présentant un rapport pouvant atteindre 4 pour le DEP dans les lavabos (0,96 µg/l en médiane et 3,81 µg/l en moyenne) ou un écart absolu de 115 µg/l pour le DEHP dans les eaux de lave-linge (46,9 µg/l pour la médiane et 162 µg/l pour la moyenne). Cet écart important est dû aux fortes différences entre les valeurs des d90 et les valeurs extrêmes, ces dernières augmentant significativement les concentrations moyennes. Aussi, lors de l'exploitation des données, et notamment pour le calcul des flux, il sera intéressant d'étudier les flux médians mais aussi les flux moyens.

Tableau 29 : Concentrations pour les différentes eaux grises en µg/l

		Douche (n=25)	Lave-linge (n=25)	Lave-vaisselle (n=25)	Vaisselle Manuelle (n=30)	Lavabo (n=20)	Nettoyage des sols (n=25)
OP	**Médiane**	**0,17**	**0,35**	**0,17**	**0,17**	**0,17**	**0,24**
	d10-d90	< LQ - 0,30	0,19 - 0,65	< LQ - 0,90	< LQ - 0,49	< LQ - 0,38	< LQ - 0,86
	min-max	< LQ - 1,56	< LQ - 1,33	< LQ- 1,71	< LQ - 1,85	< LQ - 5,14	< LQ - 2,88
	Moyenne	**0,26**	**0,43**	**0,35**	**0,30**	**0,48**	**0,43**
	CV (%)	119	61	113	110	236	133
NP	**Médiane**	**1,09**	**3,59**	**1,59**	**0,49**	**0,88**	**3,80**
	d10-d90	0,62 - 3,12	0,87 - 9,49	0,55 - 2,45	0,34 - 0,94	0,31 - 5,91	0,78 - 8,31
	min-max	0,49 - 5,80	0,49 - 25,8	0,30 - 3,77	0,22 - 1,53	0,22 - 7,03	0,35 - 29,3
	Moyenne	**1,62**	**5,21**	**1,49**	**0,56**	**2,27**	**5,05**
	CV (%)	85	107	59	49	103	115
DEP	**Médiane**	**2,63**	**15,3**	**1,72**	**1,28**	**0,96**	**2,87**
	d10-d90	1,50 - 13,7	3,58 - 51,1	0,48 - 5,96	0,56 - 5,33	0,44 - 2,76	1,36 - 11,3
	min-max	0,80 - 29,0	1,39 - 316	0,42 - 7,94	0,34 - 30,7	< LQ - 50,7	0,75 - 18,1
	Moyenne	**6,06**	**42,6**	**2,43**	**3,24**	**3,81**	**4,78**
	CV (%)	124	189	91	182	291	94
DnBP	**Médiane**	**2,57**	**16,2**	**9,64**	**3,45**	**3,89**	**12,6**
	d10-d90	1,62 - 5,67	6,66 - 47,8	4,00 - 52,1	1,58 - 9,51	1,67 - 8,26	2,77 - 87.0
	min-max	0,87 - 9,82	2,45 - 79,5	1,71 - 79,2	1,46 - 13,5	0,99 - 9,00	2,41 - 180
	Moyenne	**3,22**	**24,2**	**21,5**	**4,73**	**4,58**	**31.0**
	CV (%)	65	82	102	73	55	138
BBP	**Médiane**	**0,36**	**4,45**	**0,53**	**0,21**	**0,24**	**5.22**
	d10-d90	0,18 - 0,85	1,36 - 16,1	0,18 - 1,28	< LQ - 0,62	< LQ - 2,46	1.10 - 14,1
	min-max	< LQ - 3,35	0,50 - 51,8	< LQ - 4,96	< LQ - 3,17	< LQ - 4,97	0,82 - 242
	Moyenne	**0,59**	**8,53**	**0,85**	**0,41**	**0,75**	**18.9**
	CV (%)	111	136	140	149	164	278
DEHP	**Médiane**	**16,6**	**102**	**6,21**	**8,33**	**6,73**	**53.0**
	d10-d90	4,34 - 46,4	38,0 - 470	2,54 - 25,9	3,73 - 28,5	3,85 - 15,9	20.2 - 410
	min-max	1,85 - 84,0	4,91 - 764	1,91 - 79,1	2,18 - 46,1	2,67 - 63,0	10.2 - 1059
	Moyenne	**22,1**	**197**	**12,0**	**12,8**	**11,3**	**168**
	CV (%)	90	104	137	89	124	139

LQ : 0,17 µg/l

Tout comme pour les paramètres généraux, trois eaux grises (douche, lave-linge et vaisselle manuelle) ont été prélevées à plusieurs reprises au sein d'une même famille. Pour chaque type d'eau, ces volontaires devaient réaliser 5 prélèvements dans la même semaine (un par jour ouvré). A l'exception de la vaisselle manuelle, où un deuxième opérateur est intervenu, tous les échantillons d'un même type d'eau grise ont été générés puis collectés par la même personne. Le but de cette étude était de s'attarder sur la variation intra-foyer c'est-à-dire sans considérer les variations liées à l'utilisation de produits ou celles dues à d'habitudes différentes. D'après le Tableau 29 et le Tableau 30, comparer les médianes (ou moyennes) obtenues dans le cadre de cette série d'analyses avec celles de l'ensemble des données pour un type d'eau semble difficile. En effet, il n'est pas judicieux de comparer les concentrations obtenues pour les PAE de ces trois eaux « tests » avec l'étude complète puisque pour certains composés les concentrations semblent plus élevées alors que pour les autres elles sont soit voisines soit inférieures : en raison certainement de la dépendance à la nature des produits utilisés. Enfin, suite à un problème d'étalon interne, il n'a pas été possible de quantifier les AP dans les échantillons de douches de cette série.

Si on se réfère au Tableau 30, les coefficients de variation (CV) des essais intra-foyer de 50 % des binômes composé-eau grise sont inférieurs aux incertitudes d'analyses (25 %). De plus, à l'exception du DnBP dans les eaux de douches, tous les CV de cette série d'analyses sont inférieurs, au minimum, d'un facteur 1,5 (OP dans la vaisselle manuelle) à 9 (DEHP dans les douches) à ceux obtenus pour

l'ensemble des eaux d'une catégorie (Tableau 29). Ces résultats permettent d'affirmer que les fortes variabilités observées dans l'étude sur les eaux grises sont majoritairement dues soit aux différences de composition des produits utlisés soit aux habitudes des volontaires.

Tableau 30 : Concentrations (en µg/l) pour les différentes eaux grises au sein d'une même famille par type d'eau

		OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Douche (n=5)	**Médiane**			**1,84**	**5,94**	**0,33**	**33,2**
	d10-d90			1,56 - 2,57	2,84 - 9,02	0,27 - 0,37	29,3 - 33,4
	min-max	n.d	n.d	1,45 - 2,78	0,25 - 9,82	0,25 - 0,38	26,08 – 33,5
	Moyenne			**2,01**	**5,89**	**0,32**	**31,5**
	CV (%)			26	52	16	10
Lave-linge (n=5)	**Médiane**	**0,34**	**0,72**	**15,3**	**14,8**	**4,45**	**181**
	d10-d90	0,26 - 0,35	0,53 - 1,15	12,5 - 29,8	10,8 - 15,5	3,50 - 5,22	123 - 255
	min-max	0,23 - 0,35	0,49 - 1,19	10,8 - 34,6	9,74 - 15,6	3,50 - 5,30	102 - 275
	Moyenne	**0,32**	**0,81**	**19,7**	**13,6**	**4,37**	**188**
	CV (%)	16	38	48	18	19	35
Vaisselle manuelle (n=5)	**Médiane**	**0,55**	**0,53**	**1,03**	**2,13**	**0,35**	**10,2**
	d10-d90	0,40 - 1,49	0,43 - 0,66	0,75 - 1,53	1,72 - 2,31	0,30 - 0,42	8,19 - 12,5
	min-max	0,37 - 1,85	0,41 - 0,69	0,73 - 1,64	1,60 - 2,33	0,29 - 0,45	7,47 - 13,43
	Moyenne	**0,83**	**0,54**	**1,11**	**2,05**	**0,36**	**10,3**
	CV (%)	83	23	39	16	19	24

n.d : non déterminé

A l'instar de ce qui a été réalisé pour les paramètres généraux, les concentrations en AP et PAE ont été recalculées pour l'eau grise reconstituée (Tableau 31). En comparant les niveaux ainsi calculés pour cette eau avec ceux des eaux grises suédoises et des eaux domestiques parisiennes, tous les composés, à l'exception du DnBP, ont des concentrations inférieures dans notre eau grise reconstituée. En effet, si nous comparons les résultats de nos travaux avec ceux de Bergé (2012), les eaux domestiques sont entre 1,5 fois plus chargées que les eaux grises en DEHP (40,7 µg/l dans les rejets domestiques de 2012 contre 26,5 µg/l dans l'eau grise reconstituée) et en BBP (1,5 µg/l contre 1 µg/l) et jusqu'à 2,5 fois plus concentrées pour le DEP (10,1 µg/l dans les eaux domestiques de 2012 contre 4,04 µg/l dans l'eau grise reconstituée). Cette différence s'expliquerait par le mélange des eaux grises avec les eaux vannes, créant un phénomène de dilution. En effet, les eaux vannes ne contiennent que du DEP, de surcroit, en faible concentration : 2,5 contre 21,3 µg/l pour les eaux grises suédoises (Palmquist et Hanæus, 2005). Mais notre étude montre qu'aujourd'hui (en 2015) les eaux grises parisiennes sont moins chargées en phtalates que les rejets domestiques suivis par Bergé (2012). Au regard de ces résultats, différentes interrogations émergent : quel est l'impact des eaux vannes dans les rejets de phtalates ? Y a-t-il eu une évolution des niveaux de contamination dans les rejets domestiques entre 2010 et 2014 ? Comment se fait-il que les concentrations en DnBP soient conformes aux résultats de la littérature ?

Concernant les alkylphénols, Palmquist et Hanæus (2005) ont démontré que les concentrations étaient identiques entre les eaux grises et les eaux vannes et, par conséquent, que les eaux domestiques devraient avoir le même niveau de contamination que les eaux grises et les eaux vannes. Lorsque nous comparons les résultats de cette étude avec ceux de Bergé (2012), les concentrations des alkylphénols dans les eaux grises sont de 4 à 6 fois plus faibles que dans les eaux domestiques. Ces résultats conduisent à se poser plusieurs questions : est il possible qu'il y ait eu une évolution des concentrations dans les rejets domestiques entre 2010 et 2014 ? Lors de notre étude, les prélèvements sont réalisés directement après génération alors que les prélèvements de Bergé (2012) étaient réalisés directement en réseau d'assainissement, soit de quelques minutes à quelques

heures après. Ce laps de temps pourrait-il permettre une dégradation des alkylphénols éthoxylates augmentant ainsi les concentrations en alkylphénols ? Les concentrations en alkylphénols seraient-elles plus fortes dans les eaux vannes que dans les eaux grises contrairement aux études de Palmquist et Hanæus (2005) ?

Tableau 31 : Concentration en AP et PAE pour les eaux grises re-constituées parisiennes, des eaux grises suédoises et des eaux domestiques parisiennes (en µg/l)

[2]	Eaux grises re-constituées (n=150)	Eaux grises [b] (n=4)	Eaux domestiques [a] (n=45)
OP	0,18	0,11	0,89
NP	1,33	3,8	9,04
DEP	4,04	21,3	10,1
DnBP	4,99	6,85	2,93
BBP	0,98	7,00	1,56
DEHP	26,5	57,6	40,7

a : Bergé et al. (2014), b : Palmquist et Hanaeus (2005)

2.3.Distribution des composés au sein de chaque famille

La Figure 14 illustre la répartition des phtalates au sein de chacun des 6 types d'eaux grises étudiées. A l'exception des eaux de lave-vaisselle, le DEHP est toujours le composé majoritaire représentant entre 53 et 68 % des phtalates retrouvés. La même tendance a été rapportée pour les eaux domestiques et les eaux grises dans la littérature (Bergé, 2012 et Palmquist et Hanæus, 2005) avec des résultats compris entre 62 % (Palmquist et Hanæus, 2005) et 69 % (Bergé, 2012). Dans le cas des eaux de lave vaisselle, le DnBP est le composé majoritaire. En fonction des autres types d'eaux, le DEP ou le DnBP arrive en deuxième position. Si l'on compte le cas où il est majoritaire, dans 4 cas sur 6, le DnBP est plus abondant, entre 20 et 54 %, contre 5 à 13 % pour le DEP. Sinon, le DnBP et le DEP représentent, chacun, 14 % pour les lave-linge, alors que le DEP est majoritaire dans les eaux de douche (22 % pour le DEP contre 13 %, et DnBP,). Le DnBP est donc le phtalate présentant la plus grande variabilité en fonction des types d'eaux (de 13 à 54 %). Comparé à la littérature, des différences apparaissent ; le DEP représente de 5 à 22 % de la charge en phtalates dans nos eaux, contre 23 % pour les eaux grises (Palmquist et Hanæus, 2005) et 25 % pour les eaux domestiques (Bergé, 2012). Le niveau de concentration du DEP est plus faible dans nos eaux, cette différence n'a pu être expliquée, mais une hypothèse pourrait être une modification dans l'utilisation de ce composé consécutive aux évolutions réglementaire concernant l'utilisation de ce type de phtalate. Enfin, à l'exception des eaux de nettoyage des sols, le BBP est le phtalate retrouvé dans les plus faibles proportions (entre 2 et 7 %). Ces valeurs sont comparables à celles des études précédentes puisque la contribution du BBP dans les eaux grises et les eaux domestiques est comprise entre 2 et 8 % (Bergé, 2012 et Palmquist et Hanæus, 2005).

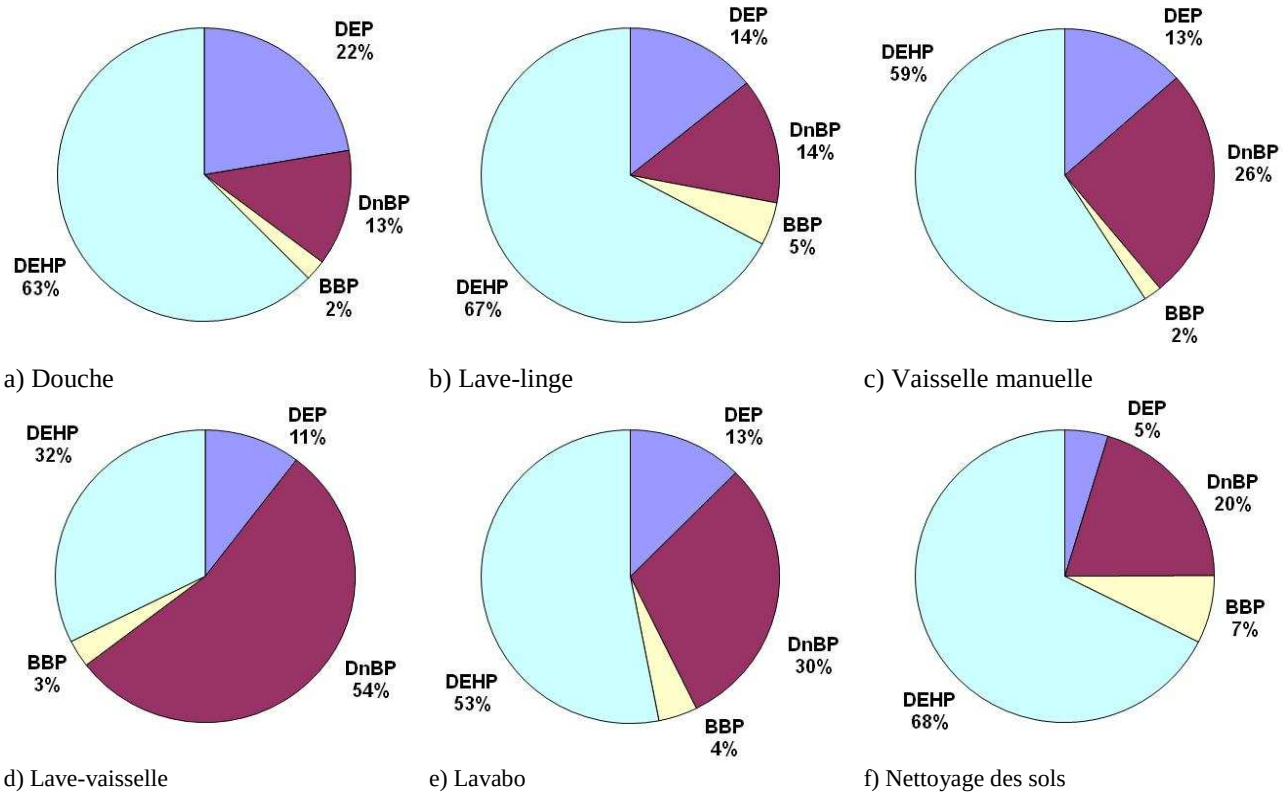


Figure 14 : Répartition des phtalates au sein de chaque type d'eau grise (en %)

Pour les alkylphénols, dans la majorité des échantillons analysés, les concentrations en OP étaient inférieures aux LQ (Tableau 29). Cependant, pour les eaux de nettoyage des sols et des lave-linge, les concentrations médianes sont supérieures aux LQ. Pour ces deux types d'eaux, les concentrations médianes en NP sont environ 10 fois plus importantes que celles de l'OP. Ces résultats sont cohérents avec leurs utilisations. En effet, les éthoxylates du NP représentent 80 % des usages des alkylphénols (Ying et al, 2002).

2.4.Répartition dissous/particulaire

La Figure 15 et la Figure 16 donnent les répartitions des alkylphénols et des phtalates entre les phases dissoutes et particulaires. En étudiant ces répartitions, il s'avère difficile de dégager une tendance nette entre les différents types d'eaux. En effet, pour un composé donné, la répartition entre phase particulaire et dissoute varie peu d'une eau à une autre. Par contre, d'un composé à l'autre, des différences existent. Les composés avec les logKow les plus faibles (DEP = 2,4, NP = 4,5, DnBP = 4,6 et BBP = 4,8) se retrouvent majoritairement dans la phase dissoute : entre 90 % pour le DEP et 57 % pour le BBP. Le DEHP qui possède le logKow le plus élevé (7,5) est présent en moyenne à 57 % dans la phase particulaire. En comparant avec les données de Bergé (2012), nous remarquons une différence entre les répartitions dans les eaux grises et celles dans les eaux domestiques (cf. Tableau 32). A l'exception du DEP qui est fortement présent en phase dissoute dans les eaux grises et les eaux domestiques, les polluants étudiés sont plus présents dans la phase dissoute des eaux grises que dans celle des eaux domestiques. La différence de délai entre la récupération des eaux grises après leur génération et la récupération des eaux domestiques dans le réseau après leur rejet pourrait expliquer cette différence. En effet, il est possible qu'en raison d'un délai plus court dans le cas des eaux grises, les composés n'aient pas atteint l'équilibre de répartition entre phases dissoute

et particulaire. Ce dernier pourrait également avoir été modifié lors du mélange des eaux grises avec les eaux vannes.

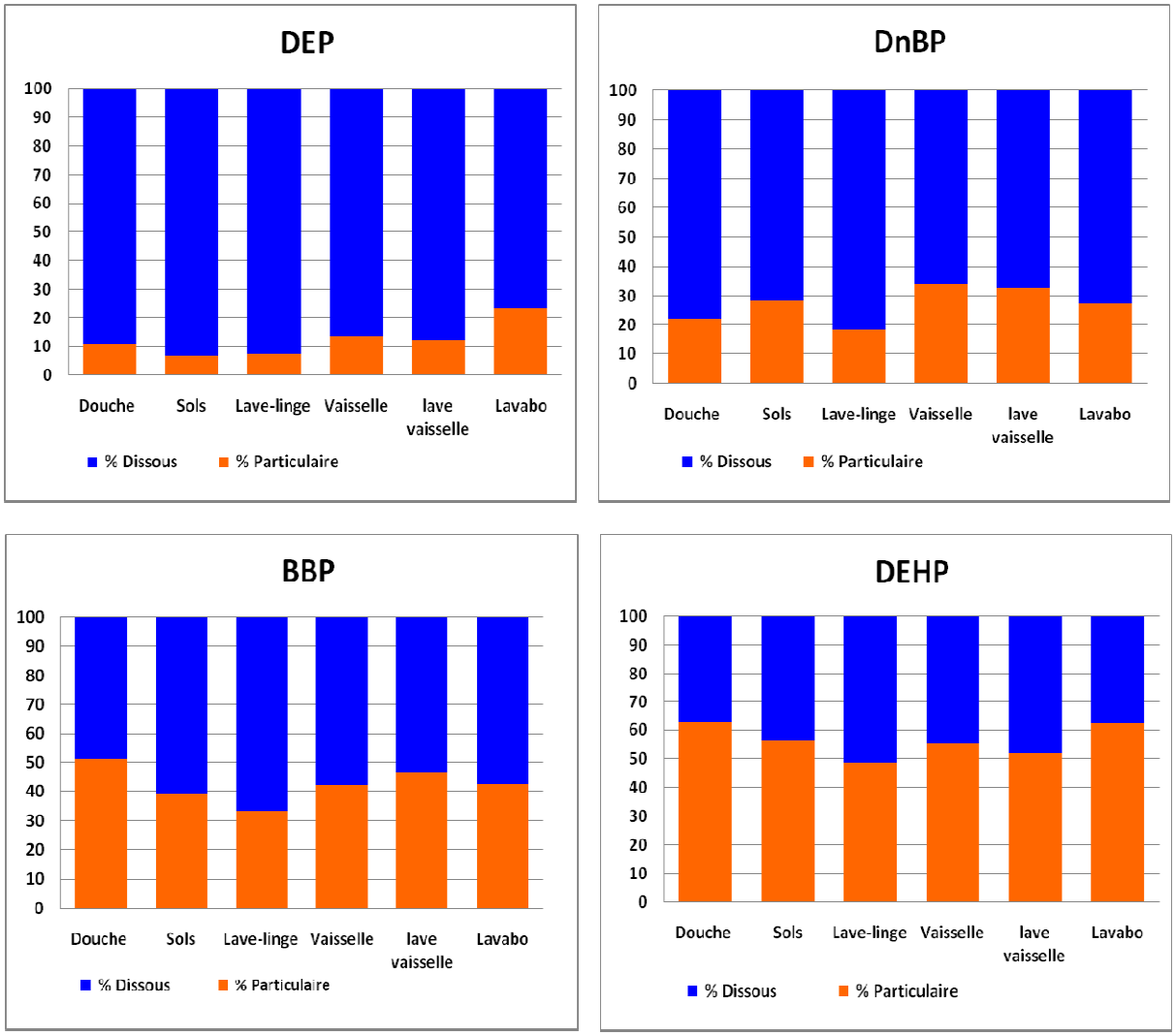


Figure 15 : Répartition des phtalates entre les phases dissoute et particulaire (en %)

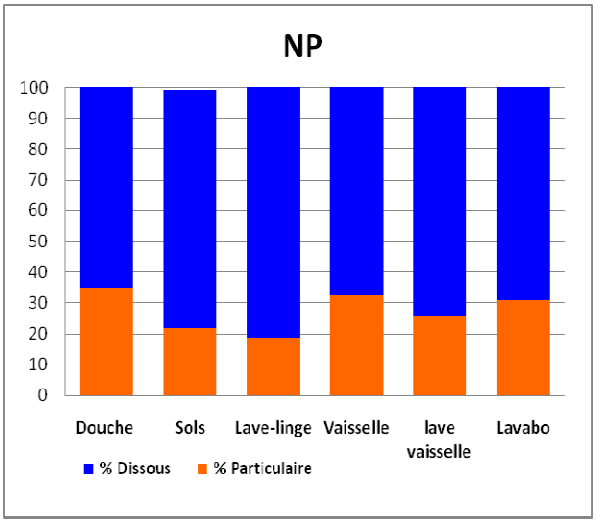


Figure 16 : Répartition du nonylphénol entre les phases dissoute et particulaire (en %)

Tableau 32 : Pourcentages des polluants sous phase dissoute dans les eaux grises et domestiques (moyenne, min-max)

	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux grises	72 (65 - 81)	87 (76 - 93)	74 (66 - 82)	57 (49 - 67)	43 (37 - 51)
Eaux domestiques[a]	47	90	47	30	7
logKowa	4,5	2,4	4,6	4,8	7,5

a : Bergé (2012)

Les teneurs en AP et PAE, détaillées dans le Tableau 33, sont très variables d'une eau grise à l'autre et d'un composé à l'autre. Quelques points sont toutefois à noter :

- Les teneurs les plus importantes sont retrouvées dans les eaux de rejets de lave-linge et des douches. Ainsi, à titre d'exemple, les teneurs les plus importantes en NP sont retrouvées dans les douches (14,7 µg/g.ms) puis dans les lave-linge (3,01 µg/g.ms). La même tendance est observée pour le DEP avec pour les douches 5,08 µg/g.ms et 2,07 µg/g.ms dans les lave-linge. Pour le DEHP, les teneurs dans les rejets de lave-linge sont de 4,55 µg/g.ms et de 254 µg/g.ms pour les douches. Pour le BBP, les valeurs les plus élevées sont celles relevées pour les lave-linge (9,47 µg/g.ms), cependant les douches n'arrivent qu'en troisième position avec 3,71 µg/g.ms dépassées par les eaux de nettoyage des sols (6,83 µg/g.ms). Ces dernières sont celles possédant les teneurs les plus importantes en DnBP (58,3 µg/g.ms) dépassant les douches (16,7 µg/g.ms) et lave-linge (11,2 µg/g.ms).

- Deux hypothèses peuvent être avancées pour tenter d'expliquer les teneurs importantes observées dans les eaux de lave-linge. Soit les particules rejetées par les lave-linge étaient initialement contaminées, ce qui peut être le cas si la pollution en AP et en PAE provient des textiles ou de poussières chargées en AP et PAE qui se seraient déposées sur les vêtements. Soit les fortes teneurs s'expliquent par de fortes concentrations dans la phase dissoute suivie d'un transfert vers les particules, ce qui pourrait être le cas si la pollution en AP et en PAE provient des produits utilisés lors du nettoyage des vêtements.

- Tout comme pour les lave-linge, deux hypothèses peuvent expliquer les importantes teneurs dans les douches. Soit des particules fortement chargées en AP et en PAE se trouvent sur l'individu et sont relarguées dans l'eau lorsque ce dernier prend sa douche, soit les AP et les PAE se trouvaient initialement dans la phase dissoute et un équilibre s'est instauré entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les douches possèdant la concentration en MES le plus faible de toutes les eaux grises, les particules de ces dernières sont plus fortement contaminées.

- A l'opposé, l'eau grise de la vaisselle manuelle qui présente les teneurs les plus faibles, est celle qui présente le taux de MES le plus important.

- La dernière eau intéressante est l'eau du nettoyage des sols. Cette eau peut aussi bien présenter à la fois les teneurs les plus importantes comme pour le DnBP (58,3 µg/g.ms) que celles les plus faibles comme pour le DEP (0,85 µg/g.ms).

Tableau 33 : Teneurs pour les différentes eaux grises en µg/g.ms (médiane, d10-d90)

	Douche	Lave-linge	Lave-vaisselle	Vaisselle Manuelle	Lavabo	Nettoyage des sols
OP	2,62 (0,80 - 14,2)	1,03 (0,55 - 2,24)	0,67 (0,13 - 3,65)	0,35 (0,10 - 4,18)	0,70 (0,38 - 3,28)	1,11 (0,14 - 1,99)
NP	14,7 (3,56 - 49,0)	3,01 (1,36 - 7,75)	1,44 (0,48 - 6,66)	0,75 (0,16 - 3,38)	1,93 (0,46 - 11,8)	2,45 (0,51 - 9,73)
DEP	5,08 (1,25 - 39,9)	2,07 (0,66 - 8,71)	1,02 (0,15 - 4,49)	0,83 (0,19 - 3,78)	1,06 (0,53 - 5,76)	0,85 (0,23 - 4,69)
DnBP	16,7 (6,29 - 37,4)	11,2 (4,03 - 76,1)	5,47 (0,57 - 32,3)	4,09 (1,12 - 13,0)	5,43 (0,96 - 18,5)	58,3 (2,28 - 444)
BBP	3,71 (1,98 - 19,5)	9,47 (2,68 - 31.0)	1,35 (0,27 -5,14)	0,58 (0,22 - 2,34)	1,05 (0,42 - 5,47)	6,83 (1,11 - 91,8)
DEHP	254 (110 - 626)	455 (72,7 - 1039)	19,0 (3,86 - 97,0)	37,7 (5,32 - 83,7)	40,7 (15,5 - 97,3)	156 (32,7 - 1231)

Le coefficient de distribution (Kd) entre la phase dissoute et la phase particulaire a été calculé en divisant les concentrations des AP et des PAE dans la phase dissoute (en µg/l) et celles dans la phase particulaire (en µg/g.ms). Le coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) est obtenu en divisant le Kd par le carbone particulaire (exprimé en g/gCO). La Figure 17 et la Figure 18 mettent en évidence une corrélation entre Kd et Kow pour chacune des eaux grises, r^2 variant entre 0,55 (pour les eaux de lave-vaisselle) et 0,85 (eaux de lave-linge). La normalisation au carbone organique particulaire conduit à des observations différentes suivant les eaux concernées. En effet, malgré une forte relation entre Kd et Kow pour les AP et PAE dans les eaux de vaisselle manuelle (r^2=0,82), la relation entre Koc et Kow est beaucoup moins nette (r^2=0,24). A l'opposé, les eaux de douches, de lave-linge, de nettoyage des sols et de lavabo ont des coefficients de corrélation entre 0,76 et 0,80, c'est-à-dire identique à ceux observés pour la relation entre Kd et Kow.

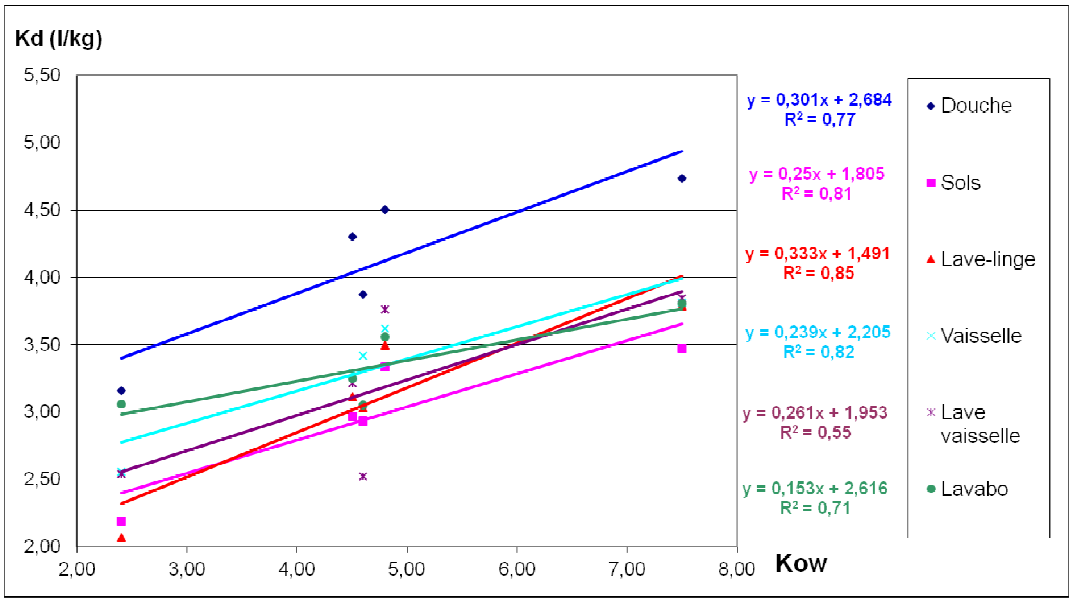


Figure 17 : Log Kd = f (log Kow) pour les eaux grises

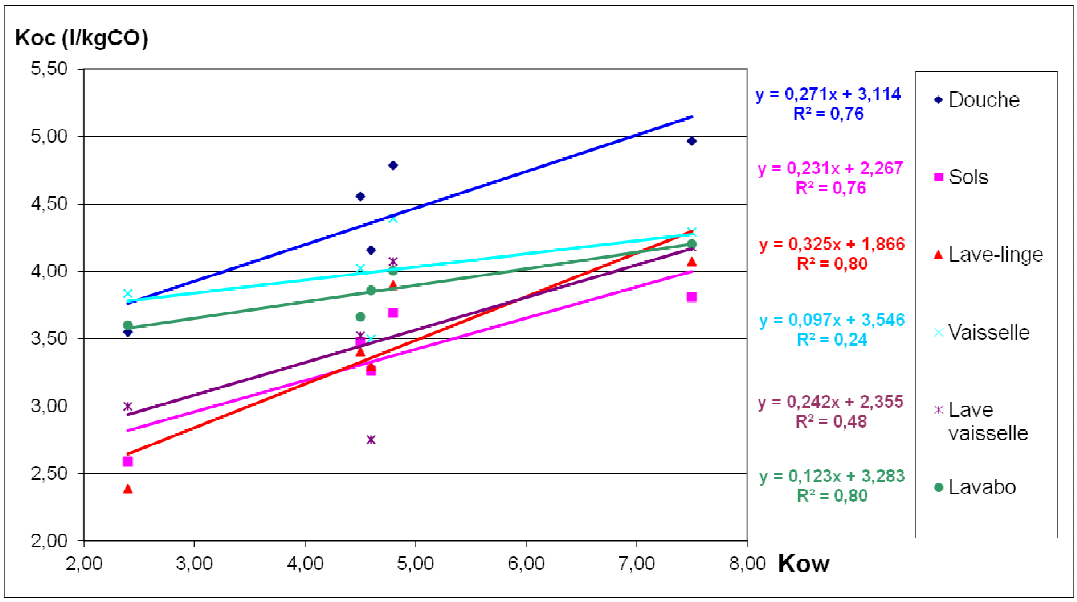


Figure 18 : Log Koc = f (log Kow) pour les eaux grises

2.5.Flux

2.5.1.Méthode de calcul des flux

Le calcul des flux est effectué pour chaque eau grise en multipliant les concentrations des polluants par le débit journalier utilisé par un particulier sur la base des données d'eau du Tableau 14 pour chaque eau grise. L'équation utilisée est la suivante :

$$Flux_{Eau\ grise} = [polluant]_{Eau\ grise}\ X\ Q_{Eau\ grise}$$

Avec : $Flux_{Eau\ grise}$: flux journalier d'un polluant pour un type d'eau grise (µg/j/hab), $[polluant]_{Eau\ grise}$: concentration médiane du polluant au sein d'une eau grise donnée (µg/l), $Q_{Eau\ grise}$: débit journalier pour chaque type d'eau (l/j/hab).

Les débits utilisés pour ces calculs ont été les suivants : 46,8 l/j/hab pour les douches, 0,53 l/j/hab pour le nettoyage des sols (sur la base de 10 l hebdomadaires pour une famille de 2,67 personnes, moyenne par foyer de notre étude), 14,4 l/j/hab pour les lave-linge, 7,2 l/j/hab pour les lavabos, 16 l/j/hab pour la vaisselle manuelle et 8 l/j/hab pour les lave-vaisselle.

2.5.2.Résultats

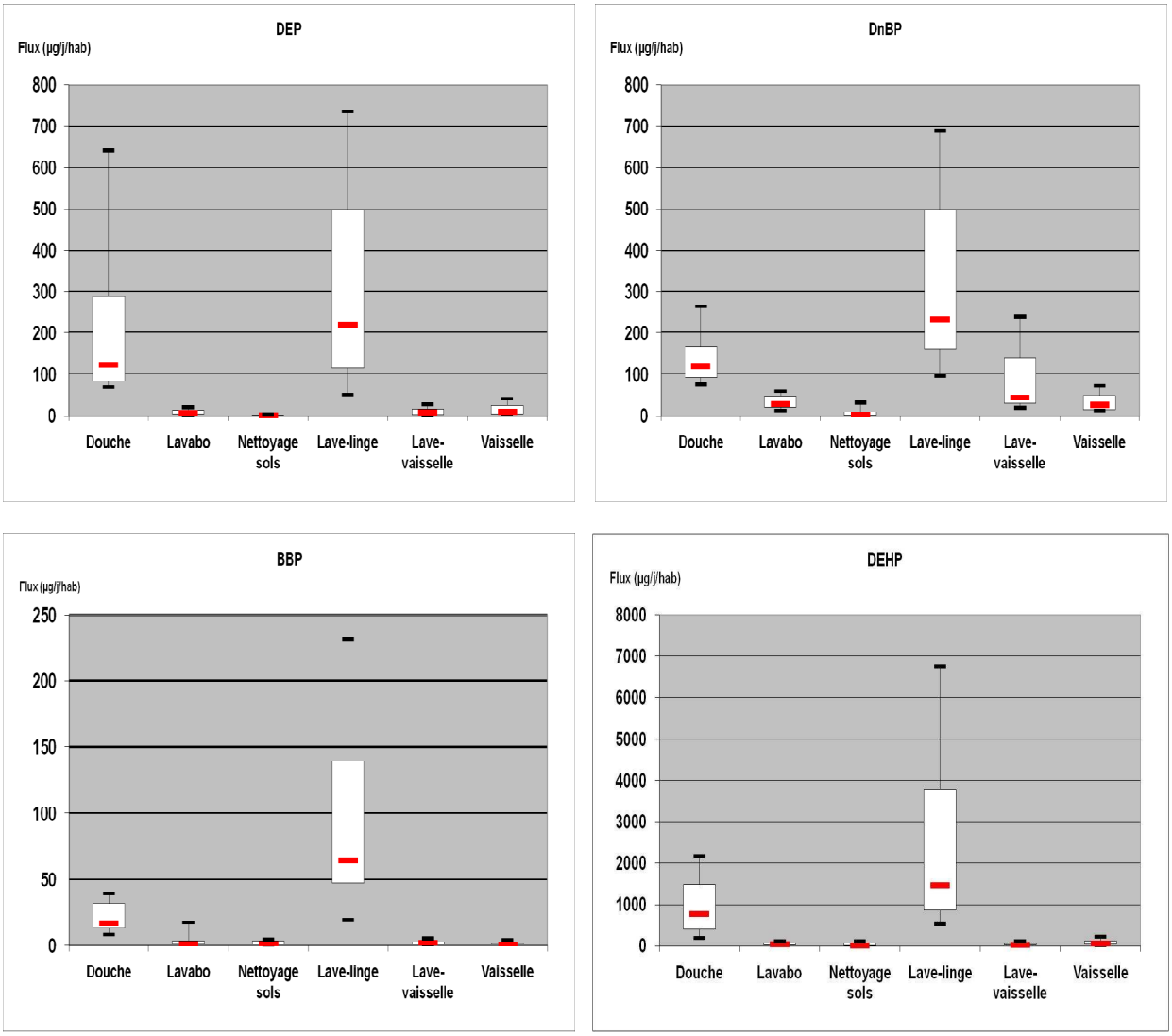


Figure 19 : Flux des phtalates par type d'eau grise

La Figure 19 et la Figure 20 donnent les flux sous forme de boîte à moustache. Les données utilisées pour réaliser ces graphiques sont le premier décile (d10), le premier quartile (d25), la médiane (d50), le troisième quartile (d75) et le neuvième décile (d90). Parmi les six types d'eaux étudiés, les eaux de lave-linge et de douche présentent les flux les plus élevés, que ce soit pour les phtalates ou pour le nonyphenol. En outre, bien que le volume rejeté par les douches soit supérieur à celui des eaux de lave-linge, les flux sont environ deux fois plus importants pour les phtalates mais similaires et voisins de 50 µg/j/hab. pour le NP. De tous les phtalates, le DEHP est le composé le plus rejeté en accord avec les travaux de Bergé et al. (2013b) ; les rejets de DEHP sont de 777 µg/j/hab pour les douches contre 1470 µg/j/hab pour les lave-linge. Dans une proportion moindre, deux autres phtalates le DEP et le DnBP présentent des flux journaliers similaires pour les eaux de douches et de lave-linge soit 120 µg/j/hab pour le DEP et 230 µg/j/hab pour le DnBP. Pour le BBP, les rejets quotidiens des particuliers sont plus faibles : 17 µg/j/hab et 64 µg/j/hab respectivement pour les douches et lave-linge.

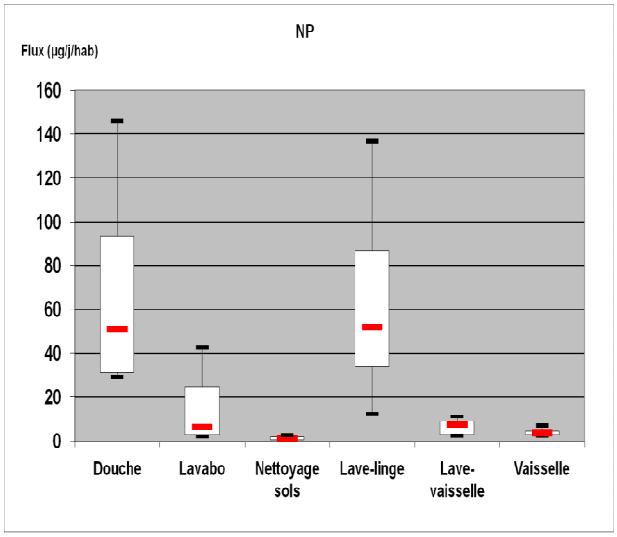


Figure 20 : Flux en nonylphénols par type d'eau grise

Le Tableau 34 permet de comparer les flux médians et les flux moyens. Quelle que soit la méthode de calcul retenue, les eaux grises avec les flux les plus importants restent les eaux de douches et de lave-linge. Il est important de noter que comme pour les concentrations, les flux moyens en phtalates sont plus importants que les flux médians en lien avec la forte variabilité des concentrations. Le calcul avec les flux moyens aurait tendance à augmenter encore plus l'importance des rejets des lave-linge par rapport à ceux des autres eaux grises. Pour le NP, il est intéressant de noter que les flux sont du même ordre de grandeur pour les eaux de douche et de lave-linge malgré des concentrations très différentes dans ces deux eaux.

Tableau 34 : Comparaison entre flux médians et flux moyens dans les différentes eaux grises (en µg/j/hab)

		Douche	Lave-linge	Lave-vaisselle	Vaisselle Manuelle	Lavabo	Nettoyage des sols
OP	Médiane	7,8	5,02	0,68	1,33	1,20	0,13
	Moyenne	12,3	6,24	1,44	2,35	3,42	0,23
NP	Médiane	51,0	51,7	6.50	3,82	6,36	2,01
	Moyenne	75,6	75,0	6.09	4,43	4,43	2,68
DEP	Médiane	123	220	7,03	10,1	6,91	1,35
	Moyenne	283	613	9,93	25,4	27,4	2,44
DnBP	Médiane	120	233	39,3	27,1	28,0	6,53
	Moyenne	151	347	87,7	37,1	33,0	15,9
BBP	Médiane	17,0	64,1	2,16	1,64	1,74	2,40
	Moyenne	27,6	123	3,49	3,18	5,42	9,32
DEHP	Médiane	777	1470	25,3	65,3	48,5	24,8
	Moyenne	1034	2830	49,1	101	81,1	85,9

2.5.3. Comparaison entre les flux au sein des eaux grises et des eaux domestiques

Afin de connaître l'impact des eaux grises sur les rejets domestiques, les flux de chacune de ces eaux grises ont été additionnés pour chacun des composés puis comparés avec les flux fournis par Bergé (2012) pour les rejets domestiques. La formule utilisée est la suivante :

$$\text{Flux total}_{\text{Eaux grises}} = \sum \text{Flux médian}_{\text{Eau grise}}$$

Avec $\text{Flux total}_{\text{Eaux grises}}$: flux total pour chaque polluant rejeté par les eaux grises (mg/j/hab) et $\text{Flux médian}_{\text{Eau grise}}$: médiane du flux d'un polluant pour un type d'eau grise (mg/j/hab)

Les résultats sont comparés dans la Figure 21. Pour le NP, les eaux grises représentent seulement 8 % du flux des eaux domestiques. En effet, les flux sont de 0,12 mg/j/hab pour les eaux grises contre 1,44 mg/j/hab pour les eaux domestiques. Ces résultats sont surprenants. En effet, en se basant sur les travaux de Palmquist et Hanaeus (2005), la contribution des eaux vannes ne permettrait pas de justifier cet écart. Comme cela a été évoqué précédemment, ces derniers ont montré que les concentrations de NP dans les eaux vannes sont similaires à celles des eaux grises (3,91 µg/l et 3,80 µg/l). En outre, le plus faible volume journalier en eaux vannes par rapport aux eaux grises contribue à ce que les flux de NP rejetés par les eaux vannes soient plus faibles que ceux des eaux grises. Ces résultats laisseraient envisager deux hypothèses : soit les flux rejetés dans les eaux domestiques ont évolué depuis 2011, soit les alkylphénols éthoxylates se dégradent rapidement dans le réseau d'assainissement augmentant ainsi la concentration en alkylphénols.

Pour les phtalates, les eaux grises contribuent fortement à la contamination des eaux domestiques, allant de 40 % pour le DEP jusqu'à environ 100 % pour le DnBP. Ces résultats indiquent que les eaux grises sont la source principale de phtalates, d'ailleurs les résultats de Palmquist et Hanaeus (2005) ont démontré l'absence de phtalates dans les eaux vannes. Par conséquent, les eaux grises devraient être l'unique source de phtalates dans les rejets domestiques, ce qui n'est pas observé pour tous les phtalates (DEP pour environ 40 % ainsi que le BBP et DEHP pour environ 50 %). L'une des explications possibles est la diminution des rejets de phtalates dans les eaux domestiques depuis 2011. Cette théorie a été testée en mesurant les niveaux actuels de contamination des émissaires et en recalculant des flux réactualisés. Les résultats seront présentés dans la partie 3 de ce mémoire.

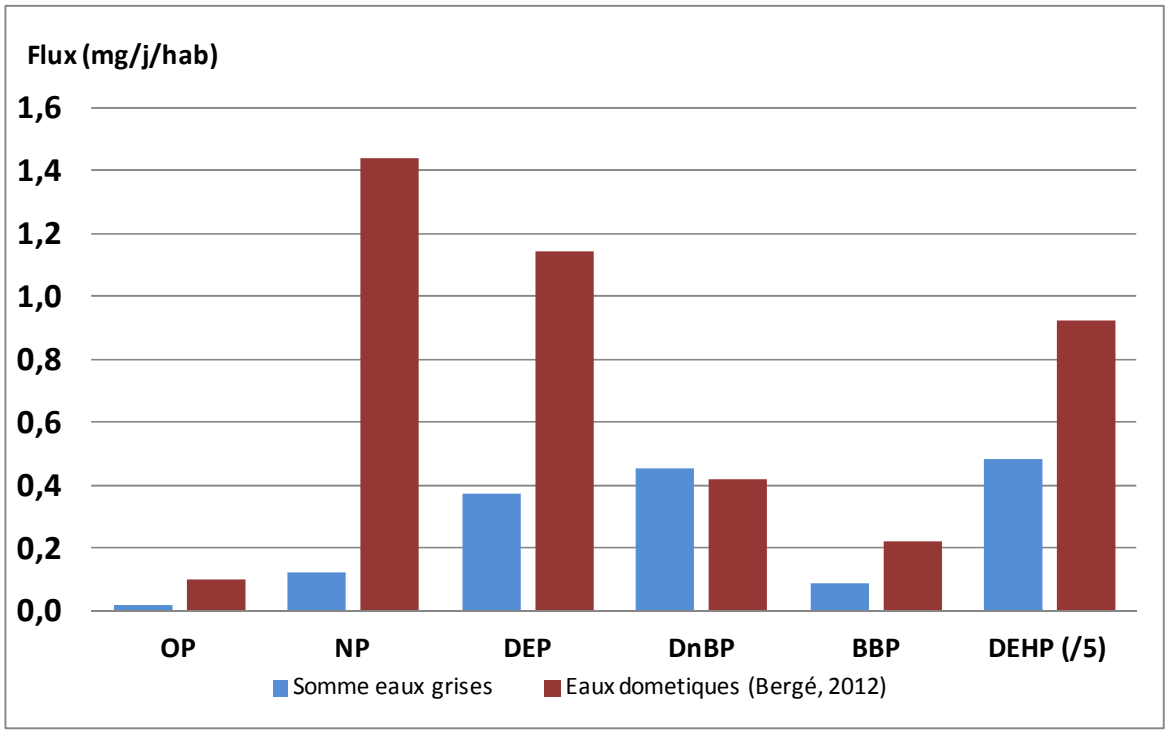


Figure 21 : Comparaison des flux en alkylphénols et phtalates dans les eaux grises et les eaux domestiques (données tirées de Bergé 2012)

2.6.Les eaux vannes

En raison de la différence entre les flux d'alkylphénols dans les eaux grises et les eaux domestiques, il était indispensable d'étudier les eaux vannes afin de définir leur importance dans les rejets des

particuliers. Tout comme pour la récupération des eaux grises, un appel à volontaire a été lancé afin de prélever des échantillons d'eaux vannes. Malheureusement, il a été beaucoup plus difficile de trouver des volontaires. En effet, l'objectif était d'avoir accès à des fosses septiques encore en cours d'utilisation pour y réaliser des prélèvements représentatifs, cependant aucun des volontaires ayant participé à l'étude sur les eaux grises ne possédait une installation de ce genre. Il a donc été nécessaire de quitter l'Ile-de-France afin d'obtenir trois échantillons d'eaux vannes. Les concentrations en AP et en PAE obtenues sont données dans le Tableau 35. Lors des campagnes de prélèvements sur les fosses septiques, un échantillon a également été collecté dans une fosse toutes eaux. Ce dernier est utilisé comme exemple d'une eau de rejets domestiques, avec la différence que ces eaux sont stagnantes depuis plusieurs semaines comparées aux eaux domestiques rejetées dans le réseau d'assainissement parisien.

Tableau 35 : Concentration en µg/l des AP et des PAE dans les eaux vannes et des eaux d'une fosse toutes eaux (moyenne, min-max)

	OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Fosse septique (n=3)	0,57 (<LQ - 0,79)	0,61 (0,41 - 0,82)	0,44 (0,27 - 0,69)	0,18 (<LQ - 0,19)	1,08 (0,49 - 1,92)
Fosse toutes eaux (n=1)	0,17	9,68	4,91	0,17	8,34

En regardant ces résultats, nous remarquons les faibles concentrations mesurées dans les eaux vannes. Pour les alkylphénols, les concentrations moyennes sont similaires entre l'OP et le NP avec respectivement 0,57 µg/l et 0,61 µg/l. Les résultats sont fortement éloignés de ceux obtenus par Palmquist et Hanaeus (2005) avec une moyenne de 3,91 µg/l pour le NP. Pour les phtalates, le constat est le même pour le DEP, c'est-à-dire des concentrations plus faibles dans les eaux vannes françaises. Cependant, contrairement à Palmquist et Hanaeus (2005), le BBP et le DEHP ont pu être quantifiés dans les eaux vannes mais à des concentrations très faibles avec un maximum de 1,92 µg/l pour le DEHP. Au vu de ces résultats, nous pouvons en déduire que les eaux vannes ne sont pas la source principale des rejets en AP et PAE dans les eaux domestiques. Cette conclusion est confortée par les valeurs obtenues dans les eaux de la fosse toutes eaux. Les concentrations sont toutes plus élevées que dans les eaux vannes. Le point surprenant provient du NP puisque les concentrations obtenues dans la fosse toutes eaux (9,68 µg/l) sont supérieures aux eaux vannes (0,61 µg/l) mais aussi aux eaux grises dont la moyenne la plus élevée provient des eaux de lave-linge (5,21 µg/l). Cette forte concentration pourrait s'expliquer par le fait que ces eaux sont stockées pendant plusieurs jours, en présence de microorganismes, facteurs qui pourraient provoquer une dégradation des octyl- et nonylphénols éthoxylates et donc une augmentation des concentrations en NP et OP. Cette dégradation a été observée par Jonkers et al. (2001) et Yuan et al. (2004) dans des sédiments de rivières.

A partir des concentrations en AP et en PAE dans les eaux grises et celles obtenues dans les eaux vannes de fosses septiques, il est possible de simuler une eau domestique re-constituée. La méthode de calcul utilisée est la même que celle employée pour l'eau grise re-constituée précédemment. Les concentrations obtenues sont données dans le Tableau 36 ainsi que celles des eaux vannes et de l'eau grise re-constituée. Nous remarquons que, à l'exception de l'OP, toutes les concentrations en NP et en PAE sont plus faibles dans l'eau domestique re-constituée que dans l'eau grise re-constituée. Ce résultat confirme que les eaux grises sont la source majoritaire en AP et PAE dans les eaux domestiques.

Tableau 36 : Concentrations en µg/l des AP et des PAE dans les différentes eaux domestiques

	OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Eaux vannes (n=3)	0,57 (<LQ - 0,79)	0,61 (0,41 - 0,82)	0,44 (0,27 - 0,69)	0,18 (<LQ - 0,19)	1,08 (0,49 - 1,92)
Eau grise re-constituée	0,18	1,33	4,05	0,98	26,5
Eau domestique re-constituée	0,26	1,18	3,29	0,87	21,2

Bilan

Cette étude sur l'analyse des alkylphénols et des phtalates avait pour but de combler le manque d'information sur la concentation de ces polluants émergents dans les eaux domestiques et plus particulièrement dans les eaux grises. Les suivis ont concerné deux alkylphénols (OP et NP) et quatre phtalates (DEP, DnBP, BBP et DEHP). Les résultats démontrent la forte occurrence du NP et des quatre phtalates dans les eaux grises (dans plus de 75 % des cas) confirmant ainsi leur caractère ubiquiste. L'OP, quant à lui, présente une occurrence comprise entre 25 % pour les eaux de douche et de lavabo jusqu'à environ 90 % dans le cadre des lave-linge. Concernant les concentrations, de fortes différences ont été observées entre les divers composés et types d'eaux. Le phtalate majoritaire est le DEHP avec des concentrations médianes comprises entre 6,21 µg/l (dans les rejets de lave-vaisselle) et 102 µg/l (pour les rejets de lave-linge). À l'opposé, se trouve le BBP avec des concentrations médianes comprises entre 0,21 µg/l (vaisselle manuelle) et 4,53 µg/l (nettoyage des sols).

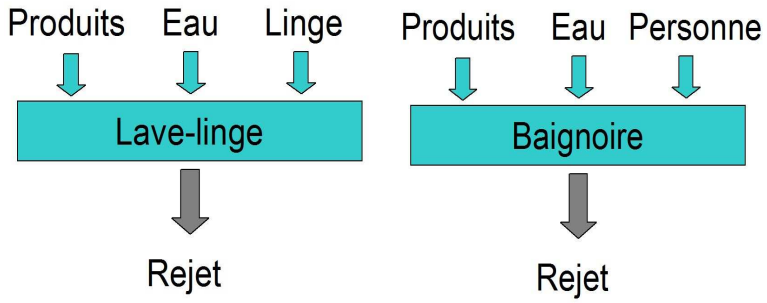
Ces travaux ont permis de dégager deux eaux grises comme sources principales des flux en phtalates et en alkylphénols : les eaux de douches et les eaux de lave-linge. En effet, quel que soit le composé étudié, les flux pour ces deux eaux étaient significativement plus importants que les autres jusqu'à atteindre des flux en DEHP de 777 µg/j/hab pour les douches et 1470 µg/j/hab pour les lave-linge. En comparant la somme des flux des eaux grises à ceux des rejets domestiques (Bergé, 2012), l'apport en phtalates par les eaux grises est non négligeable. Cependant une différence subsiste entre ces deux types d'eau. La même tendance a été mise en évidence pour les akylphénols, elle est d'autant plus visible pour le NP, avec seulement 12,5 % des rejets dans les eaux domestiques. Une des raisons possibles pour cet écart pourrait être une évolution des rejets en phtalates et en alkylphénols dans les rejets domestiques depuis 2010. Ce point reste à confirmer.

Chapitre 4 : Origine des alkylphénols et des phtalates dans les eaux grises

1. Méthodologie pour déterminer l'origine des phtalates et alkylphénols

Les résultats du chapitre 3 sur l'analyse des eaux domestiques montrent clairement que deux eaux grises contribuent fortement à la pollution des eaux domestiques par les alkylphénols et les phtalates : celles des lave-linge et celles des douches. En effet, les rejets de ces deux eaux grises représentent en moyenne 87 % des flux en alkylphénols et en phtalates des rejets totaux des eaux grises. Toutefois la provenance exacte de ces composés demeure inconnue. Sont-ils apportés par l'eau d'induction, les produits utilisés voire une origine encore inconnue ? L'objectif de ce chapitre est d'apporter des éléments de réponse.

Comme l'indique la Figure 22, pour chacun de ces rejets, quatre sources de contamination ont été définies : l'eau d'induction, les produits utilisés (lessive et/ou adoucissant, produits de soins corporels), l'appareil lui-même (la baignoire ou le lave-linge), et enfin le sujet d'étude (le linge ou l'individu). Ces sources potentielles ont été étudiées séparément afin de déterminer leur contribution respective aux flux mesurés. Un appel à volontaires a de nouveau été lancé pour une étude plus contraignante cette fois en raison de la lourdeur des procédures déployées. Les protocoles utilisés seront détaillés dans les paragraphes 1.1 et 1.2 de ce chapitre.



a) Lave-linge b) Douche

Figure 22 : Décomposition des sources possibles de contamination des rejets de lave-linge et de douche

1.1. Collecte des eaux issues de lave-linge

L'analyse des eaux de lave-linge s'est déroulée sur trois journées. Les échantillons de la première journée ont permis de mesurer les concentrations en AP et PAE dans l'eau d'induction des foyers des volontaires. Cette première étape consistait simplement en la récupération d'eau provenant du robinet dans un flacon préalablement traité. Pour les étapes suivantes, le procédé de récupération des eaux était similaire à celui employé pour l'étude menée sur la quantification des AP et PAE dans les eaux grises. Il était donc indispensable pour les volontaires de posséder un lave-linge proche d'une baignoire, utilisée comme récipient de récupération. Après avoir rincé et bouché la baignoire, le volontaire devait lancer le cycle de son lave-linge afin de collecter l'ensemble du rejet dans la baignoire. Trois tests ont été réalisés sur trois jours (un test par jour) :

- Afin de connaître l'impact de la machine sur les concentrations en AP et PAE dans les rejets de lave-linge, un cycle a été lancé avec une machine « à vide », c'est-à-dire sans produit ni linge.

- Le deuxième jour, après s'être assuré de la propreté de la baignoire, une nouvelle machine était lancée avec le même programme que la veille mais en intégrant les produits habituellement utilisés (lessive, assouplissant...).

- Le dernier prélèvement concernait une machine complète. Les volontaires devaient lancer le même cycle que les jours précédents, comprenant cette fois, en plus des produits, le linge.

Tous ces échantillons été collectés et analysés dans les 48 heures.

1.2.Collecte des eaux générées par les douches

Tout comme pour l'analyse des eaux de lave-linge, la récupération des eaux de douche s'est déroulée sur trois journées. Les échantillons de la première journée ont permis de mesurer les concentrations en AP et PAE dans l'eau d'induction des foyers des volontaires. Comme pour les lave-linge, l'eau d'induction était récupérée dans un flacon préalablement traité. Ensuite, le procédé de récupération des eaux de douche a été le même que celui utilisé lors de la caractérisation des eaux grises. Toutefois, contrairement à la collecte des eaux de lave-linge, la baignoire n'était pas rincée avant la récupération des eaux. Trois tests ont été réalisés sur trois jours (un test par jour) :

- Afin de connaître l'impact de la baignoire et des dépôts « atmosphériques » sur les concentrations en AP et PAE dans les eaux de douche, il a été demandé au volontaire de remplir leur baignoire puis de collecter un échantillon.

- Le deuxième jour, les volontaires devaient se doucher sans utiliser de produits en réalisant les mêmes gestes que lors d'une douche « réelle ». Ce point était essentiel pour permettre la desquamation de la peau et la perte de cheveux.

- Le dernier prélèvement concerne une douche complète. Les volontaires devaient reproduire les mêmes gestes que la veille mais en utilisant cette fois-ci leurs produits de toilette habituels.

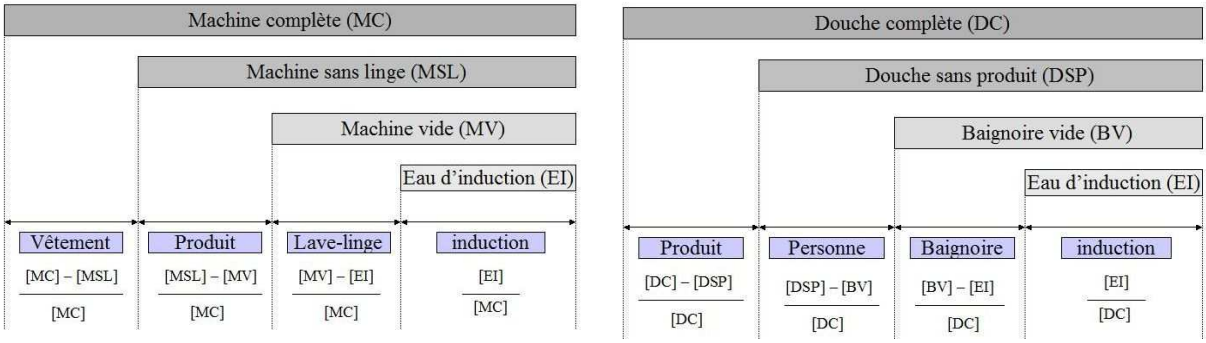
Tous ces échantillons ont été collectés et analysés dans les 48 heures.

2. Résultats et interprétations

2.1.Méthode de calcul

Chacun des prélèvements réalisés lors de cette étude avait pour but d'étudier l'apport de chacune des sources potentielles. Comme le montre la Figure 22, 4 échantillons ont été collectés pour chaque eau grise étudiée. Chacun de ces échantillons a permis de définir l'impact d'une source potentielle d'AP et de PAE. La Figure 23 indique la façon de procéder pour calculer la contribution des différentes sources pour chaque eau grise. Pour connaître l'apport d'une source, il suffit de déduire aux concentrations mesurées celles de l'étape précédente. Par exemple, pour définir l'apport en AP et en PAE du lave-linge, il suffit de soustraire les concentrations en AP et en PAE dans l'eau d'induction aux concentrations obtenues pour la machine à vide. La contribution de chacune des

sources sera exprimée en pourcentage en se référant aux concentrations obtenues dans les machines ou les douches complètes.



a) Lave-linge

b) Douche

Figure 23 : Méthode de calcul des concentrations en AP et PAE au sein des échantillons collectés pour chaque type d'eau

2.2.Les paramètres généraux

L'étude des paramètres généraux lors de cette série d'analyses a été réalisée afin de s'assurer que les prélèvements étaient représentatifs de ceux réalisés lors de l'étude des eaux grises. Le Tableau 37 regroupe les valeurs pour l'ensemble des eaux grises (Chapitre 3) et celles des échantillons dits « complets » de l'étude sur la décomposition pour les eaux de douche et de lave-linge. Concernant les eaux de douche, les moyennes de la décomposition sont légèrement plus faibles pour tous les paramètres généraux. Cependant, les valeurs s'insèrent dans les plages des eaux grises totales. Il est donc possible de conclure que les échantillons collectés dans le cadre de la décomposition des douches sont représentatifs. Pour le lave-linge, la conclusion est identique : les eaux collectées lors de l'étude sur la décomposition des eaux grises sont répresentatives de ce type d'eau grise.

Tableau 37 : Comparaison des paramètres généraux dans les eaux grises en fonction des différentes études (moyenne; min – max)

	Apport	pH	DBO_5	DCO	MES	NTK
Douches	Etude sur les eaux grises	7,7 (7,1 - 7,9)	132 (14 - 380)	292 (49 - 724)	48,7 (2,50 - 190)	9,9 (6,0 - 14,1)
	Etude sur la décomposition	7,6 (7,4 - 7,7)	68 (8 - 110)	176 (14 - 371)	30 (<2 - 65)	6,8 (<6,0 - 9,3)
Lave-linge	Etude sur les eaux grises	7,5 (6,5 - 8,6)	585 (150 - 1150)	1477 (439 - 2860)	155 (36 - 300)	32,7 (5,3 - 113)
	Etude sur la décomposition	7,5 (6,0 - 9,4)	865 (580 - 1000)	1691 (1296 - 2010)	145 (53 - 260)	28,3 (<6,0 - 43,0)

2.3.Les alkylphénols et les phtalates

Le Tableau 38 permet de comparer les concentrations obtenues dans les eaux de douches et de lave-linge linge dans le cadre de l'étude sur les eaux grises (chapitre 3) avec celles obtenues lors de la décomposition de la contamination des eaux grises. En confrontant les deux études, nous remarquons certaines différences, notamment pour le DEP qui présente des concentrations plus faibles dans le cadre de l'étude de la décomposition. En effet, la concentration moyenne dans la décomposition des douches était de 0,45 µg/l au lieu de 6,06 µg/l pour les eaux grises (dans le chapitre 3), de même pour les lave-linge 8,08 µg/l au lieu de 42,6 µg/l pour les eaux grises. Cependant malgré ces différences, les concentrations obtenues sont toutes comprises entre les

valeurs minimales et maximales obtenues dans le cadre de l'étude sur les eaux grises. Le NP dans les dans les échantillons de la décomposition des lave-linge sont dans la fouchette haute des eaux grises étudiées dans le chapitre 3. Toutefois, comme pour les autres composés, les valeurs sont comprises dans la plage de données des lave-linge. Par conséquent, les prélèvements sont considérés comme représentatifs et permettent d'étudier l'origine des AP et des PAE dans les eaux grises. En étudiant les variations dans les eaux grises dans le chapitre 3, il avait été montré que la variabilité intra-foyer était inférieure à la variabilité spatiale. Il en avait été déduit que les habitudes des volontaires ainsi que les produits utilisés avaient un fort impact sur cette variabilité. Par conséquent, si cette variabilité provient effectivement d'une différence dans la nature des produits utlisés lors de la douche ou de la lessive, alors ces produits devraient avoir une forte contribution dans la contamination des eaux de douches et de lave-linge.

Tableau 38 : Comparaison des concentrations (en µg/l) en AP et en PAE dans les eaux grises en fonction des différentes études (moyenne; min - max)

	Apport	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Douches	Etude sur les eaux grises (n=25)	0,26 (< LQ - 1,56)	1,62 (0,49 - 5,80)	6,06 (0,80 - 29,0)	3,22 (0,87 - 9,82)	0,59 (<LQ - 3,35)	22,1 (1,85 - 84,0)
	Etude sur la décomposition (n=4)	< LQ	1,14 (0,35 - 1,02)	0,45 (0,20 - 3,91)	5,04 (2,80 - 7,83)	1,37 (0,31 - 2,77)	15,1 (3,10 - 46,3)
Lave-linge	Etude sur les eaux grises (n=25)	0,43 (<LQ - 1,33)	5,21 (0,49 - 25,8)	42,6 (1,39 - 316)	24,2 (2,45 - 79,5)	8,53 (0,50 - 51,8)	197 (4,91 - 764)
	Etude sur la décomposition (n=4)	0,28 (< LQ - 0,39)	14,9 (8,34 - 26,2)	8,08 (4,84 - 11,5)	16,3 (9,12 - 23,5)	7,80 (3,33 - 12,8)	233 (112 - 458)

2.3.1. Les douches

Le Tableau 39 détaille les concentrations en AP et en PAE dans chacun des échantillons de douches collectés lors de la décomposition.

Tableau 39 : Concentration des AP et des PAE de chaque sources potentielle de contaminaton dans les douches (en µg/l)

Apport		OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux d'induction	Volontaire 1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,21	0,25
	Volontaire 2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	Volontaire 3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	Volontaire 4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Baignoire	Volontaire 1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,59	0,57
	Volontaire 2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,33
	Volontaire 3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,31
	Volontaire 4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,27
Personne	Volontaire 1	< LQ	< LQ	0,26	0,46	1,30	1,69
	Volontaire 2	< LQ	< LQ	0,67	0,87	2,28	19,3
	Volontaire 3	< LQ	< LQ	< LQ	2,48	< LQ	2,60
	Volontaire 4	< LQ	< LQ	< LQ	2,44	< LQ	0,71
Produits	Volontaire 1	< LQ	3,26	0,36	4,96	1,01	3,10
	Volontaire 2	< LQ	0,35	0,96	7,83	2,77	46,3
	Volontaire 3	< LQ	0,58	0,20	4,58	0,31	6,88
	Volontaire 4	< LQ	0,39	0,27	2,80	< LQ	4,18

LQ : 0,17 µg/l

Premier constat, tous les échantillons ont des concentrations inférieures à la limite de quantification pour l'OP. L'OP n'est d'ailleurs pas le seul composé avec des concentrations « basses », hormis le BBP et le DEHP dans un seul échantillon, les AP et les PAE n'ont pas été quantifié dans l'eau d'induction. Même constat pour les eaux de baignoire : le BBP, dans un seul échantillon, et le DEHP dans les

quatre, ont été quantifiés. Il faut attendre de prendre en compte l'apport en PAE provenant de la personne pour pouvoir quantifier le DnBP dans 100 % des échantillons, et le DEP et le BBP dans 50 % des échantillons. Enfin, à l'exception du BBP qui n'est observé que dans 3 échantillons sur 4, le NP et les PAE sont quantifiés dans 100 % des échantillons. Dans un des échantillons, le DEHP atteint même une concentration de 46,3 µg/l, valeur correspondant au d90 du DEHP dans les eaux de douches dans l'étude des eaux grises, soit une concentration parmi les plus élevées jamais observée au préalable.

Le Tableau 40 détaille l'apport de chacune des quatre sources de pollution possibles dans les eaux de douches. Pour l'OP, les concentrations systématiquement inférieures à la LQ (0,17 µg/l) n'ont pas permis de définir l'apport des diverses sources. Pour les autres composés, lorsque la valeur obtenue était en-dessous de la LQ, il a été décidé que la valeur utilisée pour les calculs serait « 0 ». Par exemple, pour le NP, il a été quantifié uniquement dans les échantillons complets. Par conséquent, il a été calculé que, malgré son interdiction dans les cosmétiques, 100 % de l'apport du NP proviendrait des produits utilisés. Ces résultats confirment donc que la variabilité observée pour les AP dans les eaux de douches s'explique en partie par les produits (composition et/ou quantité utilisée). Malheureusement, suite à un problème analytique, il n'a pas été possible d'étudier la variation intra-foyer (Chapitre 3), qui aurait dû être relativement faible.

Tableau 40 : Contribution (en %) de chaque sources potentielles de contaminaton dans les douches (moyenne, min-max)

Apport	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux d'induction	n.d	0	0	0	7 (0 – 21)	2 (0 –8)
Baignoire	n.d	0	0	0	12 (0 – 38)	6 (3 –10)
Personne	n.d	0	36 (0 – 72)	40 (9 – 87)	51 (0 – 82)	31 (17 – 39)
Produits	n.d	100	64 (28 – 100)	60 (13 – 91)	30 (0 – 100)	62 (45 – 83)

Concernant les phtalates, les apports de l'eau d'induction et de la baignoire sont nuls ou faibles. Ces deux sources ne dépassent jamais les 10 % pour le DEHP, avec une moyenne de 2 % pour l'eau d'induction et de 6 % pour la baignoire. L'importance de la baignoire peut être plus élevée pour le BBP puisque la valeur maximale est de 38 %. Il faut cependant noter que le BBP n'a été quantifié qu'une seule fois dans l'eau d'induction et l'eau de baignoire (cf. Tableau 39). L'impact moyen était donc de 7 % pour l'eau d'induction et de 12 % pour la baignoire. Dans l'ensemble, les PAE proviennent donc de la personne qui se douche et des produits utilisés. Deux tendances ont pu être identifiées : l'apport similaire entre la personne et les produits (pour le DEP, le DnBP et le BBP) et l'apport majoritaire des produits (DEHP). Pour le DEP, le DnBP et le BBP, il semble difficile d'affirmer qu'une source serait plus importante que l'autre. Car, bien que l'apport moyen des produits soit plus élevé pour le DEP (64 %) et le DnBP (60 %), et le cas contraire pour le BBP (30 %), les apports varient fortement d'un volontaire à l'autre. Par conséquent, il paraît plus logique de conclure que le DEP, le DnBP et le BBP présents dans les eaux usées des douches proviennent aussi bien des personnes que des produits utilisés. Enfin, le DEHP provient quant à lui majoritairement des produits dans 100 % des cas. En effet, les apports des produits cosmétiques sont compris entre 45 % et 83 % alors que l'apport maximum de la personne est de 39 %. Par conséquent, il est possible de conclure que le DEHP provient majoritairement des produits utilisés à 62 % puis des personnes (31 %) et enfin de la baignoire (6 %) et de l'eau d'induction (2%). Ces résultats confirment l'hypothèse émise concernant

la contribution des produits. Ainsi les produits étant une source importante d'apport en phtalates, la variabilité observée lors de l'étude des eaux grises s'explique.

2.3.2.Les lave-linge

Le Tableau 41 détaille les concentrations en AP et en PAE dans chacun des échantillons. Il faut noter que les échantillons servant à connaître la contribution des eaux d'alimentation sont les mêmes que ceux utilisés pour les douches. Contrairement aux douches, tous les composés ont pu être quantifiés dans les eaux de lave-linge. L'OP a ainsi été quantifié dans un échantillon de lave-linge avec produits et de trois échantillons « complets ». Le NP a été observé dans la plupart des échantillons (11/12). Les concentrations en NP sont similaires dans les échantillons sans vêtement (impact produit) et dans les échantillons « complets ». Dans certains échantillons, les concentrations en NP sont inférieures dans les échantillons « complets » par rapport aux échantillons sans vêtement. Ce résultat est très surprenant et difficilement explicable. En effet, les incertitudes liées aux prélèvements et à l'analyse ne sont pas suffisant pour expliquer ce phénomène. Serait-il possible qu'une partie du NP se soit fixée sur les vêtements ?
Concernant les PAE, ils ont été quantifiés dans la majorité des échantillons. Dans l'ensemble, il est possible de noter une augmentation progressive entre chacun des échantillons. Il est donc possible d'en déduire qu'à l'exception des eaux d'alimentation, chacune des sources a une contribution, plus ou moins importante.

Tableau 41 : Concentrations des AP et des PAE de chaque sources potentielle de contaminaton dans les lave-linge (en µg/l ± incertitudes)

Apport		OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux d'alimentation	Volontaire 1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,21 ± 0,11	0,25 ± 0,13
	Volontaire 2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	Volontaire 3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	Volontaire 4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Lave-linge	Volontaire 1	< LQ	< LQ	< LQ	0,23 ± 0,12	0,27 ± 0,14	1,07 ± 0,27
	Volontaire 2	< LQ	0,88 ± 0,22	< LQ	0,92 ± 0,23	0,38 ± 0,19	2,74 ± 0,69
	Volontaire 3	< LQ	0,50 ±0,13	0,84 ± 0,21	0,59 ± 0,15	0,37 ± 0,19	17,0 ± 4,3
	Volontaire 4	< LQ	1,86 ± 0,47	0,97 ± 0,24	2,24 ± 0,56	1,46 ± 0,37	14,5 ± 3,6
Produits	Volontaire 1	< LQ	4,62 ± 1,16	< LQ	2,45 ± 0 61	< LQ	3,94 ± 0,99
	Volontaire 2	< LQ	38,9 ± 9,9	0,21 ± 0,11	16,2 ± 4,1	0,82 ± 0,21	26,0 ± 6,5
	Volontaire 3	0,18 ± 0,09	23,7 ± 5,9	0,60 ± 0,15	11,6 ± 2,9	0,93 ± 0,23	49,3 ± 12,3
	Volontaire 4	< LQ	16,5 ± 4,1	0,50 ± 0,13	21,9 ± 5,5	1,22 ± 0,31	34,0 ± 8,5
Vêtements	Volontaire 1	< LQ	8,34 ± 2,1	5,97 ± 1,49	9,12 ± 2,3	12,8 ± 3,2	112 ± 28
	Volontaire 2	0,25 ± 0,01	26,2 ± 6,6	4,84 ± 1,21	22,8 ± 5,7	10,2 ± 2,6	188 ± 47
	Volontaire 3	0,39 ± 0,20	13,5 ± 3,4	10,0 ± 2,5	9,89 ± 2,48	4,86 ± 1,22	458 ± 115
	Volontaire 4	0,37 ± 0,19	11,6 ± 2,9	11,5 ± 2,9	23,5 ± 5,9	3,33 ± 0,83	174 ± 44

LQ : 0,17 µg/

Comme précédemment, l'eau d'alimentation et les lave-linge ont des impacts faibles sur la contamination des eaux issues des lave-linge. Le BBP est le composé pour lequel le lave-linge contribue le plus avec une plage comprise entre 1 % et 44 % et une moyenne de 14 %. Pour ce composé, l'impact du lave-linge est plus important que celui des produits utilisés. Seul le BBP présente cette particularité. En effet, pour le NP et le DnBP, les produits utilisés seraient la source majoritaire avec des contributions comprises entre 85 % (NP) et 68 % (DnBP). Cependant, bien que le NP provenant des produits soit majoritaire pour tous les volontaires, ces mêmes produits apportent au minimum 67 %, du DnBP dans 3 cas sur 4. Dans le dernier cas, 24 % du DnBP provenait des produits. Les trois autres phtalates n'étaient que faiblement présents dans les produits avec des contributions moyennes variant entre 0 % (DEP) et 8 % (DEHP). Ces composés avaient pour origine majoritairement les vêtements à hauteur de 84 % pour le BBP et 96 % pour le DEP En plus des

phtalates, les vêtements étaient aussi la source majoritaire de OP, ils apportaient entre 53 % et 100 % des flux.

Tableau 42 : Contribution (en %) de chaque sources potentielles de contaminaton dans les lave-linge (moyenne, min-max)

Apport	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux d'alimentation	0	0	0	0	0 (0 - 2)	0 (0 - 1)
Lave-linge	0	4 (0 - 11)	4 (0– 8)	5 (3 - 10)	14 (1 - 44)	4 (1 - 8)
Produits	16 (0 - 47)	85 (55 - 98)	0 (0 – 2)	68 (24 - 95)	2 (0 - 11)	8 (3 - 12)
Vêtements	84 (53 - 100)	11 (0 - 45)	96 (94 - 100	27 (0 - 73)	84 (63 - 99)	88 (81 - 96)

Cette étude sur les lave-linge a démontré que les vêtements sont la source majoritaire pour l'OP, le BBP et le DEHP, et la source quasi exclusive du DEP. La question de l'origine de ces polluants sur les vêtements reste toutefois posée. Les composés proviennent-ils directement du vêtement lui-même ou alors de ce qui pourrait s'y être déposé lorsqu'il est porté ? Afin de répondre à cette question, une étude consistant à nettoyer plusieurs fois des vêtements sans les porter à nouveau entre chaque lavage a été réalisée. Pour ce faire, trois séries de tests consistant à nettoyer trois fois d'affilée, sans utilisation de produits, des vêtements, ont été effectués chez le même volontaire. Après chaque lavage, les eaux étaient collectées puis analysées. Le principe de cette expérience était que si un contaminant provenait exclusivement des vêtements, ses concentrations varieraient peu d'un lavage à l'autre, surtout avec des vêtements déjà portés plusieurs fois. Au contraire, une diminution signifierait que les contaminations ne viendraient pas des vêtements mais de ce qui s'y est déposé.

Les concentrations obtenues lors de cette expérience sont données dans le Tableau 43. Pour les alkylphénols, les concentrations sont dans l'ensemble similaires. Ce résultat signifierait que les AP rejetés par les eaux grises de lave-linge proviennent des textiles et pas d'un dépôt qui se serait accumulé pendant la journée. De plus, grâce à l'étude des eaux de douche, il a été montré que la personne n'apporte pas de NP, il est donc possible de conclure qu'aucun dépôt contenant des alkylphénols ne se fait sur les textiles ou l'épiderme humain. Pour les phtalates, à l'exception du DnBP qui n'a pu être quantifié du fait d'une pollution dans le procédé analytique, une baisse est visible pour tous les composés lavage après lavage. En fonction du phtalate, des diminutions moyennes comprises entre 46 % (BBP) et 69 % (DEP) sont observées entre le 1er et le 2^{e} lavage. Cette observation tendrait à confirmer que les phtalates rejetés par les vêtements dans les eaux de lave-linge proviendraient en partie de dépôts (atmosphériques, poussières, cosmétiques…) sur ces derniers. Tout comme pour les AP, les résultats sont en adéquation avec ceux obtenus dans les douches. En effet, pour les phtalates, l'individu représentait une part non négligeable de la contamination des eaux de douches, plus particulièrement en DEP, DnBP et BBP. Nos résultats permettraient donc de démontrer l'importance d'un dépôt sur les individus et/ou les vêtements contenant des phtalates qui seraient transférés sur les vêtements. Enfin, les concentrations en PAE ont continué à diminuer particulièrement pour le DEP et le DEHP. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que les PAE fixés sur les textiles n'ont pas tous été libérés au cours du premier lavage et ont continué à être relargués lors des deuxième et troisième lavages. Il est légitime de s'interroger

sur la provenance des PAE lors du troisième lavage. Provenaient-ils de PAE fixés sur les textiles et difficilement extractibles ou bien directement du relargage des textiles.

Tableau 43 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) obtenues après les différents lavages succesifs (moyenne, min-max)

Apport	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
1er lavage	0,44 (0,33 – 0,53)	2,61 (2,15 – 3,19)	7,36 (6,31 – 8,01)	n.d	3,11 (2,55 – 3,50)	20,2 (12,8 – 25,2)
2e lavage	0,68 (0,35 – 1,33)	1,76 (0,97 – 3,11)	2,34 (1,48 – 3,98)	n.d	1,61 (1,18 – 1,85)	9,23 (7,51 – 11,4)
3e lavage	0,71 (0,29 – 1,14)	2,10 (0,75 – 3,45)	0,67 (0,55 – 0,78)	n.d	1,40 (1,27 – 1,53)	5,85 (5,65 – 6,06)

n.d : non déterminé

Bilan

Cette étude avait pour but d'identifier l'origine des alkylphénols et des phtalates dans les eaux de douches et de lave-linge. Pour chacun de ces types d'eaux, quatre sources potentielles ont été définies. Pour les douches, il s'agissait de l'eau d'induction, de la baignoire, des produits utilisés pour les soins corporels et la personne se lavant. Pour les lave-linge, les sources étaient l'eau d'alimentation, le lave-linge, les produits utilisés et les vêtements.

Cette étude a démontré que dans les eaux de douche, le nonylphénol provenait exclusivement des produits utilisés. Pour les phtalates, deux tendances sont ressorties : le DEP, le DnBP et le BBP provenaient dans des proportions similaires de l'individu prenant sa douche et des produits utilisés. Le DEHP quant à lui provenait majoritairement des produits utilisés. Il est intéressant de noter que le NP ainsi que le DnBP, le BBP et le DEHP sont interdits par la réglementation européenne dans les cosmétiques.

Pour la contamination des lave-linge, deux sources sont majoritaires : les produits et les vêtements. Les produits sont responsables de la majorité de la contamination en NP alors que les vêtements sont la source majoritaire de la contamination des eaux de lave-linge en DEP, BBP, DEHP et OP. Le DnBP provenait lui et des produits et des vêtements.

Concernant l'importance des vêtements sur la pollution des eaux grises en phtalates, il s'avère qu'ils ne seraient qu'une source intermédiaire et qu'une grande proportion des phtalates seraient déposés sur les vêtements au cours de leur utilisation.

Chapitre 5 : Réutilisation des eaux grises

1. Etat de l'art sur la réutilisation des eaux grises

Depuis de nombreuses années et dans un grand nombre de pays (Australie, USA, Japon, pays du Moyen-Orient…), les eaux usées peuvent, au lieu d'être traitées dans les stations d'épuration, être épandues sur des champs afin de les irriguer apportant ainsi eau et nutriments (Vasquez-Montiel et al., 1996, Otterpohl et al., 1997, Qadir et al., 2007). De nos jours, ces eaux ne sont plus épandues directement sur ces champs mais une étape de prétraitement est nécessaire (Vasquez-Montiel et al., 1996). Cependant, malgré cette nouvelle contrainte, l'irrigation au moyen des eaux usées présente de nombreux avantages : elle comble le manque d'eau dans les zones arides ou semi-arides, elle permet d'économiser l'énergie qui aurait été nécessaire à un traitement plus poussé, elle contribue à une meilleure gestion des nutriments qui sont apportés aux parcelles plutôt qu'éliminés des eaux usées… (Vasquez-Montiel et al., 1996). Concernant les particuliers, d'autres types d'eaux peuvent être réutilisés, c'est le cas des eaux de pluie et des eaux grises (Dixon et al., 1999, Jefferson et al., 2004). Dans les années 90, le Japon, les USA et l'Australie sont les pays qui réutilisent le plus les eaux grises (Dixon et al., 1999). Mais d'autres pays considéraient déja la réutilisation des eaux grises comme d'un intérêt économique et environnemental. En effet, le Canada, le Royaume-Uni, l'Allemagne ou encore la Suède mènaient activement des recherches sur leur réutilisation (Dixon et al., 1999). Diverses motivations ont incité ces pays à développer la réutilisation des eaux grises : faible pluviométrie, forte demande en eau, intérêt environnemental… (Jefferson et al., 2004). Ainsi, les USA et l'Australie ont initialement développé la réutilisation des eaux grises pour l'irrigation (Dixon et al., 1999). Le Japon a, quant à lui, favorisé la réutilisation des eaux grises afin de satisfaire à la demande en eau pour des zones très denses comme Tokyo, où de nombreux bâtiments incorporent la réutilisation des eaux grises pour l'alimentation des chasses d'eau des toilettes (Dixon et al., 1999). L'alimentation des toilettes est d'ailleurs devenue la réutilisation principale des eaux grises permettant de diminuer la consommation d'eau potable jusqu'à 30 % (Jefferson et al., 2004). Jefferson et al. (2004) se sont intéressés à la perception du public sur la réutilisation des eaux grises. Cette étude s'est basée sur les réponses obtenues auprès de 300 personnes résidant en Angleterre et au Pays de Galles. Globalement il en ressort que la majorité des individus accepte la réutilisation des eaux grises à condition qu'elle ne présente aucun risque pour leur santé. Cependant, l'acceptabilité est très différente entre propriétaires et locataires. En effet, les propriétaires seraient favorables à 88 % à la réutilisation contre seulement 50 % pour les locataires (Jefferson et al., 2004). Depuis, de nombreux pays (Danemark, Espagne, Finlande, Hongrie, Italie, Israël, Pologne, Portugal, République tchèque, Singapour) se sont mis à encadrer la réutilisation des eaux grises traitées pour des usages domestiques (Anses, 2015).

En France, aucune réglementation n'existe sur la réutilisation des eaux grises pour des usages domestiques comme le remplissage des toilettes, le nettoyage des voitures ou l'arrosage des espaces verts… Cependant l'article R1321-1 du code de la santé publique définit les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) comme toute eau avec un usage domestique: « *La présente section est applicable aux eaux destinées à la consommation humaine définies ci-après : toutes les eaux qui, soit en l'état, soit après traitement, sont destinées à la boisson, à la cuisson, à la préparation d'aliments ou à d'autres usages domestiques, qu'elles soient fournies par un réseau de distribution, à partir d'une citerne, d'un camion-citerne ou d'un bateau-citerne, en bouteilles ou en conteneurs, y*

compris les eaux de source […] » (Code de la santé publique, 2007). Par conséquent, bien que le terme « eau grise » ne soit pas utilisé directement dans le code de la santé publique, il semblerait que dans le cas d'une réutilisation des eaux grises pour des usages domestiques, ces dernières sont considérées comme des EDCH et devraient donc respecter les critères de qualité qui y sont associés. Un de ces critères est notamment que toute eau servant pour un usage domestique ne doit pas contenir de micro-organismes, de parasites ou toute autre substance pouvant présenter un danger pour la santé des personnes (article R1321-2 du code de la santé publique). L'arrêté du 11 janvier 2007 a pour but de définir les limites et les références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Cet arrêté définit les limites pour les paramètres microbiologiques (aucun *escherichia coli* et entérocoque dans 100 ml), pour certains métaux, chrome, cuivre, nickel, avec des valeurs seuils variant entre1 µg/l pour le mercure jusqu'à 2 mg/l pour le cuivre, ainsi que pour certains composés organiques, HAP, pesticides, tétrachloroéthylène…, avec des limites variant de 0,1 µg/l (pour une substance de type pesticide) à 100 µg/l pour le total des trihalométhanes (arrêté du 11/01/2007)[20]. Bien que cette qualité soit indispensable dans les eaux potables pour préserver la santé des personnes, cette restriction peut paraître excessive pour les eaux servant à des usages extérieurs ou pour le remplissage des toilettes. Cependant, l'arrêté du 21 août 2008[21] sur la réutilisation des eaux de pluie contredit le code de la santé publique en permettant l'usage d'eau ne respectant pas les normes de qualité pour les eaux destinées à la consommation humaine. Les eaux de pluie peuvent être utilisées pour des applications extérieures (arrosage des plantes ou nettoyage d'un véhicule) mais aussi intérieures (chasse d'eau des toilettes, nettoyage des sols ou lavage du linge si traitement adapté au préalable, sans évoquer ce que signifiait traitement adapté)[22].

C'est dans ce contexte que la Direction générale de la santé (DGS) a commandité en 2011 auprès de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) un rapport d'expertise sur la caractérisation des eaux grises, leurs risques sanitaires et la possibilité d'une réutilisation (ANSES, 2015). Lors de la réalisation de cette expertise, la première étape du comité technique a été de définir les eaux grises ainsi que leurs éventuelles réutilisations. Il en ressort que « les eaux grises (ou eaux ménagères) sont les eaux issues des douches, des baignoires des lavabos, des lave-linge, des éviers et des lave-vaisselle. Elles sont collectées par un réseau et habituellement dirigées vers un dispositif d'assainissement. » Contrairement à notre étude, l'ANSES n'a donc pas considéré les eaux provenant du nettoyage des sols comme une eau grise (Figure 24). Les membres de ce comité d'expertise se sont basés sur les données disponibles dans la littérature pour caractériser la qualité des eaux grises. Une synthèse des résultats sur les paramètres généraux et les micropolluants a été fournie dans les chapitres précédents. Concernant les usages, le comité scientifique les a divisés en deux catégories : les usages dans l'habitat et ceux pour l'extérieur. La conclusion du groupe de travail est que la réutilisation des eaux grises peut être envisagée pour trois utilisations : alimentation des chasses d'eau des toilettes pour l'usage domestique ainsi que le lavage des surfaces extérieures (sans nettoyeur à haute pression) et l'arrosage des espaces verts pour les usages extérieurs. Le rapport d'expertise insiste sur le fait qu'il est indispensable de traiter les eaux

[20] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine

[21] Arrêté du 21 août 2008 relatif à la récupération des eaux de pluie et à leur usage à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments

[22] https://www.service-public.fr/particuliers/vosdroits/F31481, visité le 27/09/2015

grises afin d'obtenir les critères de qualité exigés (Tableau 44) ainsi que sur l'importance de mettre en place une réglementation permettant d'encadrer cette pratique (ANSES, 2015).

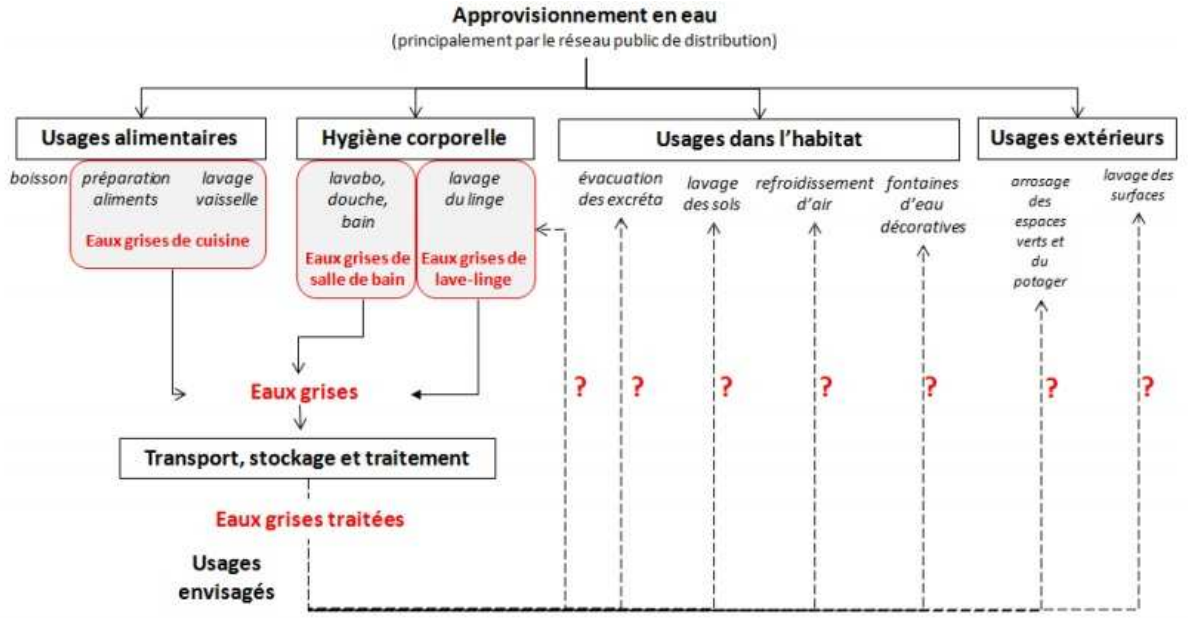


Figure 24 : Schéma des sources et des réutilisations possibles d'eaux grises (source : ANSES, 2015)

Afin de comparer les résultats obtenus lors de mes travaux avec les recommandations de l'ANSES mais aussi avec celles de textes réglementaires, les valeurs seuils retrouvées dans la littérature au niveau de la réglementation internationale sont synthétisées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Réglementations internationales pour la réutilisation des eaux grises et comparaison avec les caratéristiques des eaux grises parisiennes

	USA[b,d] 2007	Canada[d] 2007	Italie[d] 2006	Chine[b] 2006	Israël[d] 2004	Jordanie[c] 2002	ANSES[a] 2015		Eau grise[e]
pH	6-9		6-9	6-9		6-9			7,6
MES (mg/l)		10	10		10	50	10	10	82
NTK (mgN/l)			15			45			14,2
DCO (mgO2/l)			100		100	100		60	536
DBO5 (mgO2/l)	10	10	20	10	10	30	10	10	277
COT (mgC/l)								5	
Réutilisation	Toilettes Arrosage Nettoyage voiture	Usages domestiques		Toilettes Irrigation		Irrigation	Espaces verts	Toilettes	

a : ANSES (2015), b : Chaillou et al. (2011), c : Halalsheh et al. (2008), d : Li et al. (2009), e : eau grise synthètique calculée chapitre 3

Si le pH et la concentration en NTK de l'eau grise re-constituée sont conformes en vue d'une réutilisation, les valeurs en MES, DCO et DBO5 sont 2 à 10 fois trop élevées, en fonction du pays considéré. La suppression des MES permettrait d'éliminer le carbone organique particulaire qui représente pour cette eau 40 % de la source en carbone organique, et donc de réduire considérablement la charge en DCO et DBO5. Il existe plusieurs systèmes d'élimination des particules, plus ou moins élaborés. En se basant sur 22 publications issues de la littérature internationale, le comité d'expertise a pu définir l'efficacité de 4 types de procédés de traitement des eaux grises sur les paramètres généraux et la microbiologie : procédés à deux étages (filtration/lagunage puis désinfection), traitement biologique (filtres biologiques, boues activées),

filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration ou nanofiltration) et enfin les procédés dits « hybrides » c'est à dire composés d'un traitement biologique suivi d'une étape de filtration membranaire (ANSES, 2015). D'après le Tableau 45, il apparait que, pour la plupart des paramètres généraux, les valeurs maximales obtenues pour le traitement biologique sont inférieures aux limites internationales et aux recommandations de l'ANSES pour la réutilisation. Le procédé le plus efficace est le procédé « hybride », avec l'utilisation combinée de traitements biologique et membranaire, toutes les concentrations obtenues en sortie pour les paramètres généraux sont inférieures à la réglementation internationale et aux recommandations de l'ANSES qui sont de 10 mg/l pour les MES, 60 mgO_2/l pour la DCO et de10 mgO_2/l pour la DBO5. En ce basant sur ces résultats, les eaux grises pourraient être réutilisées pour des usages domestiques.

Tableau 45 : Caractéristiques des eaux grises en entrée et sortie des divers traitements envisagés pour les eaux grises (Anses 2015), les intervalles correspondent aux valeurs min-max

	Paramètres généraux (mg/l sauf turbidité en NFU)					
	MES	DCO	DBO_5	turbidité	P_{total}	N_{total}
Procédés à deux étages (filtration/lagunage puis désinfection)						
Entrée	19 - 52	143 - 171	33 -167	15 –96	3,7 – 16,0	1,8 – 93
Sortie	2,3 - 19	36 - 78	2 - 40	2 –32	<1 – 7,0	1,4 – 19
Traitement biologique (filtres biologiques, boues activées)						
Entrée	26 - 95	119 - 339	41 - 300		1,7 – 1,9	6,0 – 8,0
Sortie	3 - 11	6 - 47	4 - <5		0,3 – 0,5	2,3 – 3,0
Filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration ou nanofiltration)						
Entrée	18 - 35	40 - 410	25 – 195	12 –140	9,7	16,7
Sortie	0 - 18	3 -130	1 – 86	0,3 – 1,9	6,7	16,7
Procédé « hybride » (traitement biologique puis filtration membranaire)						
Entrée	30 – 78	50 - 463	41 – 181	10 – 133	1,0 – 4,9	6,0 – 15,2
Sortie	0 - 4	2 - 51	1 - <5	< 0,2 – 4,1	0,03 – 2,5	6,0 – 7,8

Une étude menée par Andersen et al. (2007) a été réalisée sur l'efficacité des traitements des eaux grises sur l'abattement de micropolluants. Le système de traitement étudié, de type « hybride », était composé d'une cuve de décantation, suivie d'un traitement biologique, d'une filtration au travers d'un filtre à sable puis d'une désinfection et devait abattre les parabènes. Les concentrations en entrée de traitement étaient de l'ordre du µg/l pour 5 parabènes : méthylparabène (MeP), éthylparabène (EtP), propylparabène (PrP), butylparabène (BuP) et isobutylparabène (IsoBuP) (Andersen et al., 2007). D'après cette étude, ce système permet un fort abattement des micropolluants avec des rendements compris entre 97,8 % pour l'IsoBuP jusqu'à 99,3 % pour le PrP (Andersen et al., 2007). Les traitements « hybrides » permettent d'épurer les eaux grises, cependant ils peuvent être compliqués à mettre en place et coûteux pour des particuliers. Cette étude mériterait d'être poursuivie en étudiant sur des prototypes l'efficacité de chacun de ces systèmes afin de proposer un traitement optimisé de ces eaux grises, compromis entre le coût et le besoin sur les polluants à éliminer prioritairement. Dans le cas idéal, les eaux grises seraient évacuées séparément en fonction de leur origine, de par leur qualité physico-chimique, les eaux de lavabo et de douche apparaissent comme étant les eaux grises à privilégier pour une réutilisation. Les eaux de douche qui contiennent 5 à 10 fois moins de MES que les autres eaux grises pourraient être retenues préférentiellement. Le choix de ces deux eaux se justifierait d'autant plus qu'elles représentent une part non négligeable des eaux grises (pour rappel, en volume, 39 % pour les douches et bains et 6 %

pour les eaux de lavabo). Par ailleurs, le volume disponible serait suffisant pour alimenter les toilettes.

Aucune réglementation n'impose l'analyse des AP et des PAE pour la réutilisation des eaux grises. Cependant, dans le cas où les eaux grises réutilisées seraient directement rejetées dans le milieu naturel (arrosage des espaces verts…), il est indispensable de ne pas créer une nouvelle voie de transfert de pollution vers le milieu naturel. L'étude sur les AP et les PAE (chapitre 3) a démontré que les eaux issues des lave-linge et du nettoyage des sols étaient les eaux les plus chargées en AP et en PAE, il est donc recommandé de ne pas réutiliser ces eaux. De plus, le groupe de travail de l'ANSES sur la réutilisation des eaux grises recommande de ne pas utiliser les eaux issues des cuisines, nettoyage de la vaisselle dans le cas de notre étude, car elles sont jugées comme contenant une forte charge en matière organique et plus particulièrement en graisse, ce qui demanderait un traitement spécifique trop contraignant (ANSES, 2015). Par conséquent, pour ce qui concerne les micropolluants, les eaux grises conseillées pour un traitement en vue d'une réutilisation sont les mêmes que celles conseillées lors de l'analyses des paramètres généraux : les eaux de salles de bains. Le but de ce chapitre est de présenter une étude réalisée en collaboration avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) situé à Nantes sur le traitement et le stockage des eaux grises avant réutilisation.

2. Matériel et méthode

L'étude a été réalisée conjointement entre le Leesu, le LCPP et le CSTB. Elle sinscrit dans le cadre du doctorat de Siyu Zhang : « Caractérisation de l'évolution de la qualité microbiologique des eaux alternatives pouvant être produites et stockées au niveau d'un bâtiment (http://www.theses.fr/s87942http://www.theses.fr/s87942) ». La planification et la collecte des échantillons ont donc été réalisées par S. Zhang sur le site expérimental d'Aquasim (Figure 25). Cette étude s'intègre donc dans Aquasim et a pour but de définir l'efficacité d'un traitement et d'un mode de stockage non contraignant pour des particuliers. Ce système consiste dans la décantation des eaux grises. En effet, comme il a été démontré dans les chapitres précédents, l'abattement de la matière particulaire permettrait une baisse significative des MES et de la charge organique (COT, DBO et DCO. Lors de l'analyse des eaux grises, il a été démontré que l'utilisation des eaux de douche était la plus pertinente pour la réutilisation.

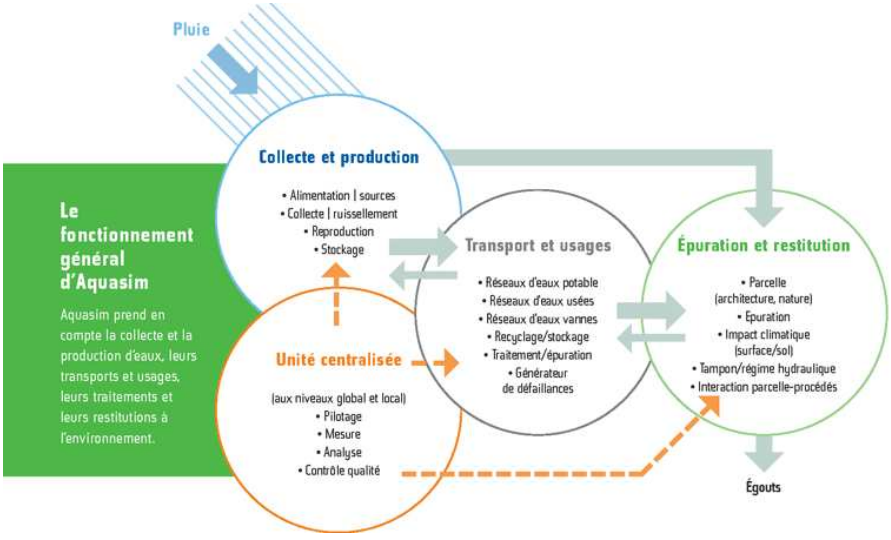


Figure 25 : Fonctionnement général d'Aquasim (source : www.cstb.fr)

2.1.Déroulement de l'étude

2.1.1.Préparation des cuves de stockage

Les eaux de douche mais aussi les eaux issues de lave-linge ont été collectées puis stockées en parallèle à température ambiante dans deux cuves. Ces dernières, en polypropylène, avaient une capacité maximale de 1 m^3. Une cuve est présentée sur la Figure 26.



Figure 26 : Cuve de 1 m3 pour la récupération d'eau issue de la laverie et de douches

Au préalable de la collecte, les deux cuves de stockage ont été nettoyées et désinfectées avec de l'eau contenant un détergent industriel : ODYCIDE O 350M (Odyssée environnement ®) à 300 g/m^3 (BKG, France). Après trois heures de traitement, les cuves ont été vidangées, puis les parois et les fonds de cuves ont été nettoyés à l'aide d'un nettoyeur haute pression et d'un balai brosse. Enfin, les cuves ont été rincées une fois à l'eau potable. Ce protocole de nettoyage/désinfection, utilisé et validé en milieu industriel par le fournisseur, a été appliqué pour établir un état de propreté initial commun aux deux cuves. Néanmoins aucun protocole de validation n'a été appliqué sur site par manque de référentiel.

2.1.2.Récupération des eaux grises

Les eaux grises issues de lave-linge ont été directement collectées en sortie d'une machine à laver (Electrolux W4150) équipée d'un tambour de 105 l (Figure 27). Elles sont générées par le nettoyage de vêtements (à l'exception des sous-vêtements qui sont considérés comme trop intimes et donc plus difficiles à récupérer auprès des particuliers) et du linge de maison des employés du CSTB. Le Tableau 46 décrit les différents programmes et les dosages des produits de nettoyage qui peuvent être utilisés dans la laverie. Les eaux grises de laverie produites au cours de la journée du 19 mal 2015 ont été collectées et acheminées directement dans la cuve. Elles correspondaient aux eaux de 6 lavages distincts et représentaient un volume final de 370 L. Pour chacun de ces lavages le programme « couleur » à 40°C a été utilisé (Tableau 46).



Figure 27 : Salle de laverie au sein du bâtiment Aquasim

Tableau 46 : Programmes de lavage et produits nettoyants utilisés par la laverie d'Aquasim

Programme	Température (°C)	Produit de nettoyage					
		Turbo Emulsion(1)		Ozonit (2)		Turbo Flower (3)	
		Dosage (ml/kg)	Volume (ml)	Dosage (ml/kg)	Volume (ml)	Dosage (ml/kg)	Volume (ml)
F1 (blanc)	60	10	120	5	60	4	48
F2 (couleur)	40	7	84	4	48	4	48
F3 (délicat)	40	5	60	0	0	5	60

(1) Détergent sans phosphate ; (2) Produit assouplissant contenant un conservateur et un tensioactif cationique ; (3) Agent de désinfection et de blanchiment contenant du phosphonate et des agents oxygénés

Les eaux de douche ont été collectées à partir de 3 salles de douche durant 3 jours (du 19 au 21 mai 2015). Un volume total de 285 l d'eau de douche a ainsi pu être récupéré. Dans le cadre d'une étude cinétique de l'évolution de la qualité des eaux stockées, durant 4 semaines (du 19 mai au 29 juin 2015), des échantillons ont été prélevés à une fréquence hebdomadaire (à l'exception des deux premiers jours où la fréquence était journalière). Ce sont donc 7 échantillons pour les douches et 7 échantillons pour les lave-linge qui ont été analysés. Comme indiqué en Figure 28, les prélèvements étaient collectés au fond des cuves grâce à un robinet de soutirage.



Figure 28 : Point de prélèvements situé au fond des cuves

2.2.Paramètres étudiés

Afin de suivre l'évolution de la qualité des eaux, en plus des AP et PAE, les paramètres suivants ont été mesurés : pH, conductivité, DCO et DBO5, COT, NTK, MES et P_{total} . La réalisation des analyses a été répartie entre le CSTB et le LCPP. Le CSTB s'est occupé du suivi des micro-organismes ainsi que d'une partie des paramètres généraux (pH, conductivité, DCO, DBO_5 et COT). Le LCPP a mesuré les concentrations en AP et en PAE ainsi que les autres paramètres généraux (MES, NTK et P_{total}).

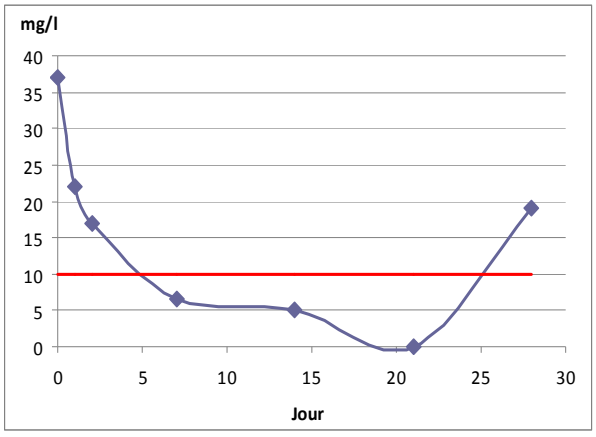
3. Résultats et interprétation

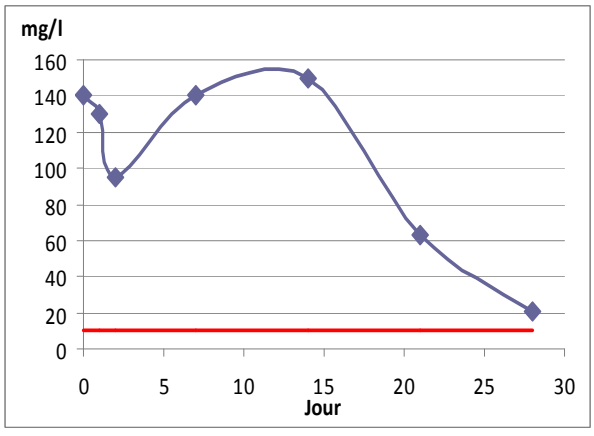
3.1.Analyses des paramètres généraux

3.1.1.pH et MES

Les valeurs du pH pour les douches étaient similaires à ceux trouvé dans les eaux grises (7,8 pour les eaux du CSTB contre 7,7 pour les eaux franciliennes). Le pH dans les eaux de douche n'évolue que très légèrement au cours du temps, atteignant un minimum à 7,5 et un maximum à 8,1, pour finalement se stabiliser à partir de J14 et se maintenir à 7,8. Au contraire, dans les eaux de lave-linge, le pH était plus élevé dans les eaux du CSTB (9,2) par rapport aux eaux grises franciliennes (7,5), il était même supérieur à la valeur maximale obtenue dans les eaux grises franciliennes (8,6). Cet écart peut être dû aux produits utilisés sur le site du CSTB qui sont des produits à usage professionnel et qui peuvent être plus alcalins que ceux destinés aux particuliers. Cependant malgré un pH alcalin élevé en début d'expérimentation, le pH a diminué au cours du temps pour descendre à 9, valeur recommandée par la réglementation internationale dès J1 puis s'est stabilisé dès J7 autour d'un pH de 7, pH qui s'est maintenu durant le reste de l'expérimentation. Pour une réutilisation, le pH ne semble pas être un facteur limitant.

Cependant ce n'est pas le cas des MES. En effet, les valeurs initiales des MES étaient supérieures pour les eaux de douches (37 mg/l) et les eaux de lave-linge (140 mg/l) par rapport à la limite de 10 mg/l recommandée par l'ANSES. La concentration en MES dans les eaux de douches était similaire à celle obtenue dans les eaux grises franciliennes (49 mg/l). Ce résultat confirme de nouveau la pertinence de la méthodologie adoptée lors des travaux chez les particuliers. Cependant l'écart relevé entre les MES de nos deux études (eaux grises en Île-de-France et Aquasim) et la littérature (environ 300 mg/l) reste inexpliqué. Les valeurs en MES décroissent rapidement dans les eaux de douche pour atteindre des valeurs passant en dessous des 10 mg/l dès J7 et en dessous de la LQ (2 mg/l) à J21 (Figure 29). La valeur en J28 (19 mg/l) est surprenante au regard de la tendance globale. Toutefois, hormis cette dernière valeur, les eaux de douches pourraient être réutilisées avec ce système au bout de seulement une semaine. Concernant les eaux usées issues des lave-linge, bien que les concentrations en MES aient fortement diminué en 4 semaines, passant de 140 mg/l à 21 mg/l, les concentrations finales obtenues sont toujours supérieures à la limite des 10 mg/l. Cependant en raison de la tendance à la baisse, il serait intéressant de mener cette expérience quelques jours ou semaines de plus pour voir si les MES dans les eaux de lave-linge peuvent descendre en dessous du seuil de 10 mg/l préconisé par l'ANSES.



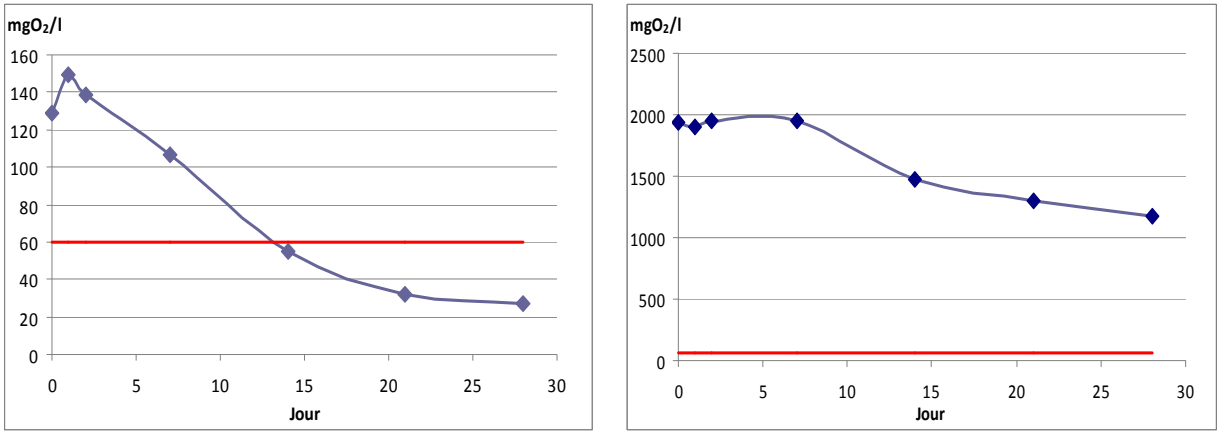


a) Douche b) Lave-linge

Figure 29 : Evolution des concentrations en MES dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

3.1.2.DCO

Tout comme pour les eaux usées franciliennes, la DCO est plus élevée dans les eaux issues des lave-linge (1934 mgO_2/l) par rapport à celles des douches (129 mgO_2/l). La DCO des eaux de douches est dans la moyenne basse de celles obtenues en Île-de-France. D'après la Figure 30, une baisse de la DCO au cours du temps est constatée. Au bout de deux semaines, la DCO est passée de 129 mgO_2/l à 55 mgO_2/l soit en dessous des recommandations de l'ANSES. Cette décroissance a continué durant toute la durée de l'expérience jusqu'à atteindre une valeur finale de 27 mgO_2/l. Concernant les eaux de lave-linge, une baisse a aussi été observée avec une valeur passant de 1934 mgO_2/l à 1180 mgO_2/l, soit une valeur finale 1,6 fois plus faible qu'à J0. Cette baisse semblerait pouvoir se poursuivre au-delà de 28 jours. Cependant malgré cette baisse importante, la DCO dans les eaux grises provenant des lave-linge était toujours supérieure aux recommandations de l'ANSES d'un facteur 20. Dans ces conditions, les eaux issues des douches peuvent être réutilisées à partir de 14 jours alors qu'il n'est pas possible de réutiliser les eaux des lave-linge au bout de 28 jours.

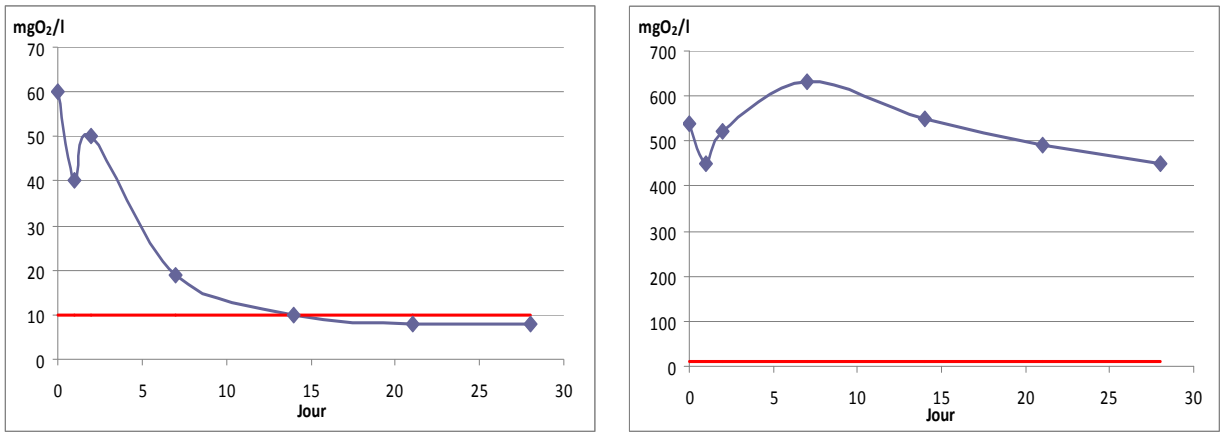


a) Douche b) Lave-linge

Figure 30 : Evolution de la DCO dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

3.1.3.DBO5

La DBO_5 dans les eaux de douche (60 mgO_2/l) et de lave-linge (540 mgO2/l) à J0 est supérieure d'un facteur 6 pour les eaux de douches et d'un facteur 54 pour les eaux de lave-linge par rapport aux recommandations de l'ANSES (10 mgO_2/l). Cependant, la DBO_5 diminue au cours du temps pour les deux types d'eaux grises. Pour celles issues des douches, la DBO_5 a atteint la valeur réglementaire de 10 mgO_2/l au bout de 14 jours puis s'est maintenue à 8 mgO_2/l les deux semaines suivantes. Concernant les eaux des lave-linge, la baisse est moins marquée de celle des eaux de douche. En effet, la DBO_5 atteint une valeur minimale de 450 mgO_2/l au bout de 28 jours, soit toujours 45 fois plus élevée que la valeur ANSES. Tout comme pour la DCO, la DBO_5 semble être un facteur limitant à l'utilisation des eaux issues des lave-linge alors que le traitement par décantation mis en place semble être suffisant pour abattre convenablement la DBO_5 dans le cas où l'eau utilisée est issue des douches.

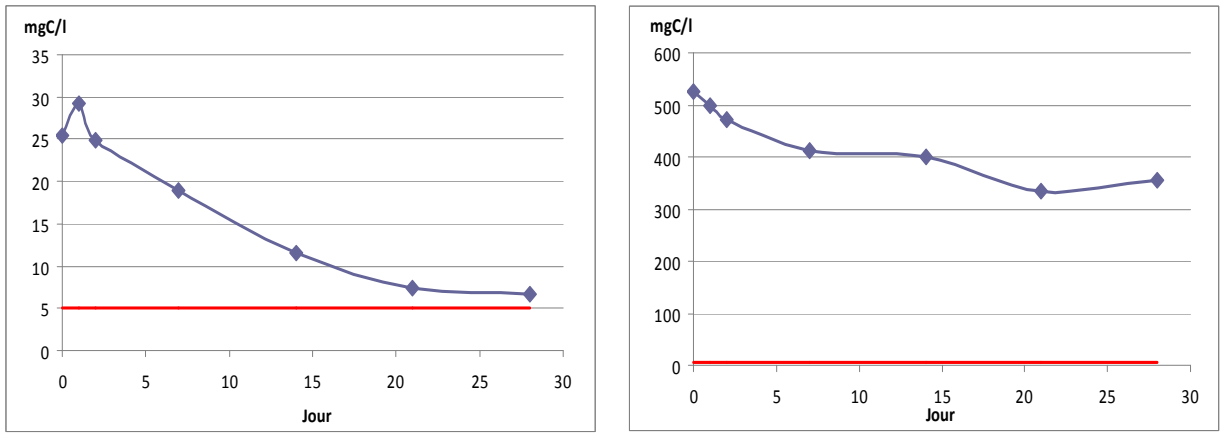


a) Douche b) Lave-linge

Figure 31 : Evolution de la DBO5 dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

3.1.4.COT

Le dernier paramètre dont le suivi est encouragé par l'ANSES est le COT. D'après la Figure 32, des fortes différences sont une fois de plus relevées entre les douches, avec une concentration initiale de 25 mgC/l, et les lave-linge (526 mgC/l). Ces valeurs sont légèrement différentes de celles obtenues dans les eaux grises franciliennes. La valeur obtenue pour les douches appartient à la moyenne basse de celles des eaux francilienne, celle dans les lave-linge dépasse la valeur maximale des eaux francilienne (451 mgC/l). Concernant l'évolution du COT dans le temps, nous remarquons une baisse constante de sa concentration pour les deux eaux grises. Cependant chacune des deux eaux termine avec un COT supérieur à la limite recommandée par l'ANSES de 5 mgC/l, avec un écart plus marqué pour les lave-linge (concentration finale de 355 mgC/l). Pour les eaux de douche, bien que la valeur reste supérieure aux recommandations ANSES, elle s'en rapproche avec une concentration au bout de 28 jours de 6,7 mgC/l. Il est possible que la limite de 5 mgC/l soit atteinte au bout de quelques jours supplémentaires de décantation. Il faut noter qu'aucune autre réglementation internationale n'impose l'analyse du COT. Il est possible que cette valeur de 5 mgC/l soit difficile à atteindre.

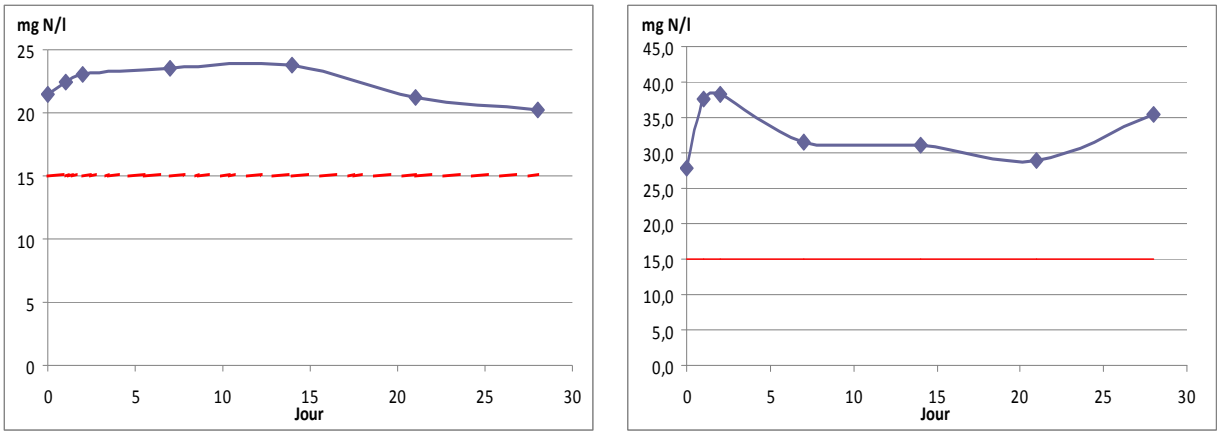


a) Douche b) Lave-linge

Figure 32 : Evolution du COT dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

3.1.5.NTK et Ptot

Les derniers paramètres généraux étudiés sont le NTK et le Ptot. Les valeurs initiales en NTK étaient de 21,5 mgN/l pour les douches et de 27,9 mgN/l pour les lave-linge. La Figure 33 montre que les valeurs initiales ne varient que peu lors du traitement dans les cuves. En effet, les valeurs en NTK oscillent autour des valeurs initiales pour les deux eaux. Ainsi le stockage des eaux dans ces cuves en polypropylène ne permet pas l'abattement de l'azote. Le même phénomène est observable pour le phosphore puisque les concentrations de 1,7 mgP/l pour les douches et de 6,5 mgP/l pour les lave-linge n'ont pas diminué au cours du temps. Concernant les valeurs réglementaires, seul l'azote est réglementé au niveau international (par l'Italie et la Jordanie) alors que l'ANSES ne recommande pas son suivi. La concentration la plus contraignante est celle de l'Italie avec 15 mgN/l, et dans ce cas les eaux grises obtenues dans cette étude ne pourraient pas être réutilisées. La Jordanie a choisi de limiter la concentration en NTK à 45 mgN/l, et dans ce cas, les eaux pourraient être réutilisées. Par conséquent, il est indispensable de voir comment les règlementations nationales et internationales évolueront afin de statuer sur l'utilisation de notre procédé pour le traitement et la réutilisation des eaux grises.



a) Douche

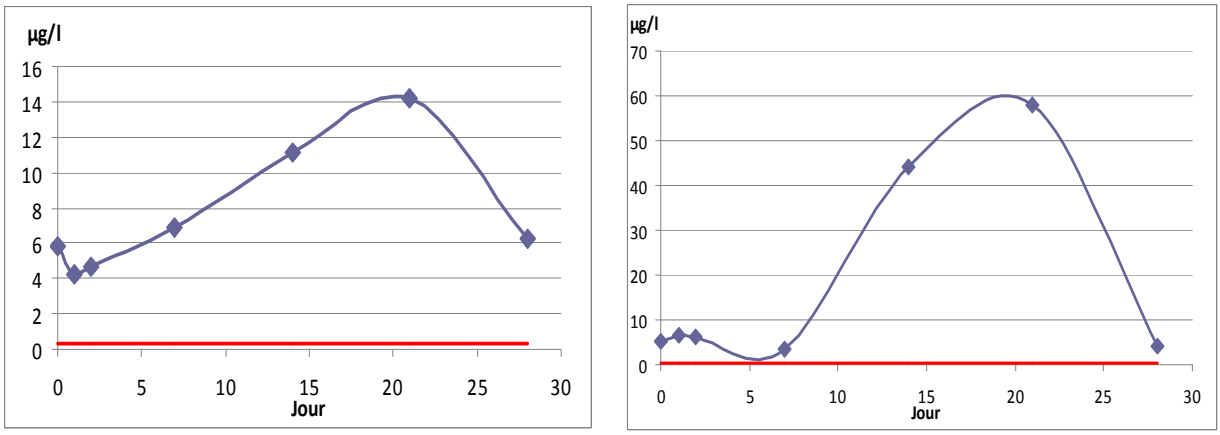
b) Lave-linge

Figure 33 : Evolution du NTK dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

3.2.Analyses des alkylphénols

La Figure 34 indique l'évolution du NP dans les eaux de douche et dans les eaux de lave-linge. A J0, les valeurs en NP sont concordantes avec celles obtenues dans les eaux grises franciliennes puisque la valeur dans les eaux de douches du CSTB (5,8 µg/l) correspond à la valeur maximale trouvée dans les eaux franciliennes (5,8 µg/l). La valeur dans les lave-linge (5,3 µg/l) est similaire à la moyenne des eaux de lave-linge francilienne (5,2 µg/l). Dans les deux types d'eaux, une forte augmentation des concentrations est observée jusqu'à J21 avec un maximum de 14,2 µg/l dans les eaux de douches et de 58 µg/l dans les eaux de lave-linge. Afin de s'assurer que ces concentrations ne provenaient pas de la cuve, la même expérimentation a été réalisée avec de l'eau de robinet. Des résultats inférieurs à la LQ ont confirmé que ce phénomène d'augmentation en NP ne provenait pas de la cuve. L'hypothèse la plus probable est la dégradation des NPEO en NP. Puis, entre J21et J28, une diminution des concentrations en NP a été observée jusqu'à obtenir une concentration finale de 6,2 µg/l dans les eaux de douche et de 4,1 µg/l dans les eaux de lave-linge. Cependant, malgré ces

baisses importantes, les concentrations sont supérieures aux normes de qualité environnementale de 0,3 µg/l. Au vu de ces résultats, et afin d'éviter tout rejet de micropolluants dans l'environnement, les eaux grises ne semblent pas pouvoir être réutilisées pour des activités extérieures (arrosage des jardins ou des potagers).



a) Douche

b) Lave-linge

Figure 34 : Evolution des concentrations du NP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

Le même suivi a été effectué pour l'OP. Au niveau des eaux de douche, les concentrations étaient au niveau de la LQ. Il n'est donc pas possible de conclure sur l'évolution des concentrations dans les eaux de douche. Au niveau des eaux issues des lave-linge (Figure 35), la même tendance que pour le NP est observée, à savoir une augmentation de concentration jusqu'à J21 puis une forte décroissance jusqu'à 0,48 µg/l. Cependant, la concentration finale reste supérieure à 0,1 µg/l, limite de la NQE. La conclusion pour l'OP est identique à celle pour le NP, afin d'éviter tout rejet de micropollaunt dans l'environnement, l'usage de ces eaux grises pour des usages extérieurs est à écarter.

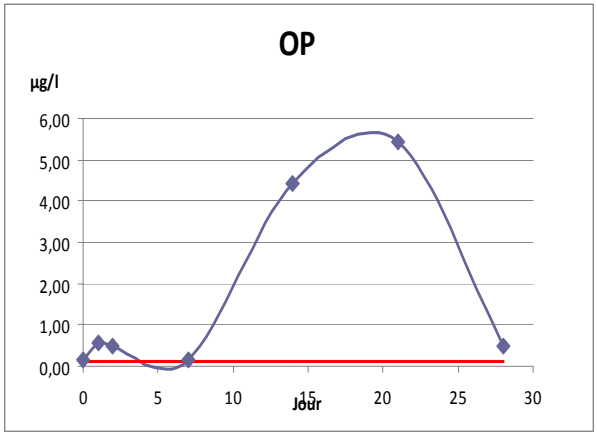
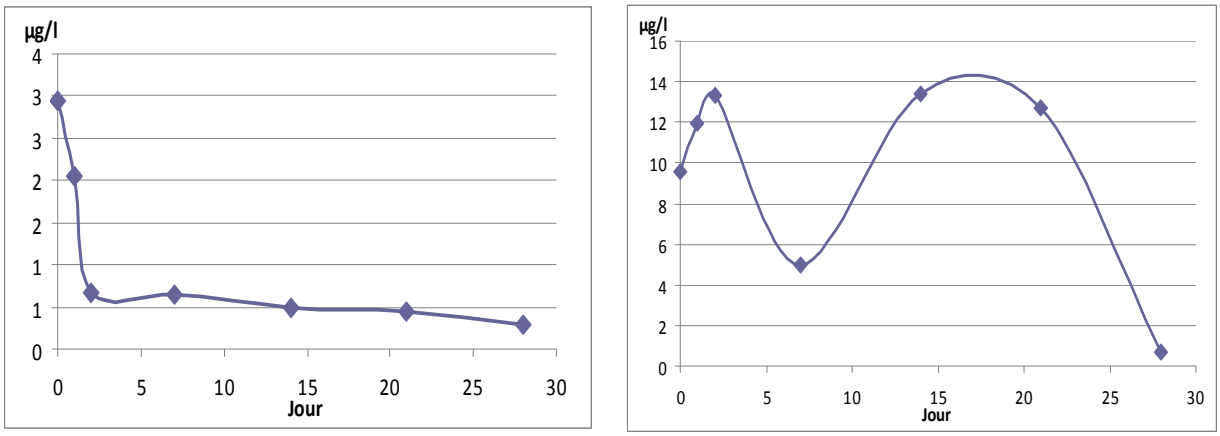


Figure 35 : Evolution des concentrations de l'OP dans les eaux de lave-linge au cours du temps

3.3.Analyses des phtalates

Au cours de cette étude, trois phtalates ont été étudiés : le DEP, le BBP et le DEHP. En raison d'une contamination lors de la procédure analytique, le DnBP n'a pas pu être quantifié. En début de traitement, le DEP avait une concentration de 2,9 µg/l dans les eaux issues des douches et de 9,6 µg/l dans les eaux de lave-linge. Ces concentrations sont inférieures aux moyennes obtenues dans les eaux franciliennes pour le même type d'eau. Cependant, ces valeurs sont supérieures aux minimums obtenus dans les eaux franciliennes. Malgré un log Kow faible et donc sa faible affinité pour les particules, les procédés par décantation semblaient être efficaces puisque la concentration en DEP passe à 0,7 µg/l au bout de deux jours et continue progressivement à diminuer pour atteindre 0,3 µg/l à la fin de l'étude. Pour les eaux de lave-linge, l'évolution de la concentration était plus chaotique. En effet, après une augmentation de la concentration jusqu'à 13,4 µg/l, la concentration a chuté à 5,0 à J7. Ensuite la concentration en DEP atteint son maximum au bout de 14 jours avec 13,4 µg/l avant de décroitre progressivement jusqu'à 0,7 µg/l. Etant exclusivement dans la phase dissoute, le DEP a certainement été dégradé par les micro-organismes.

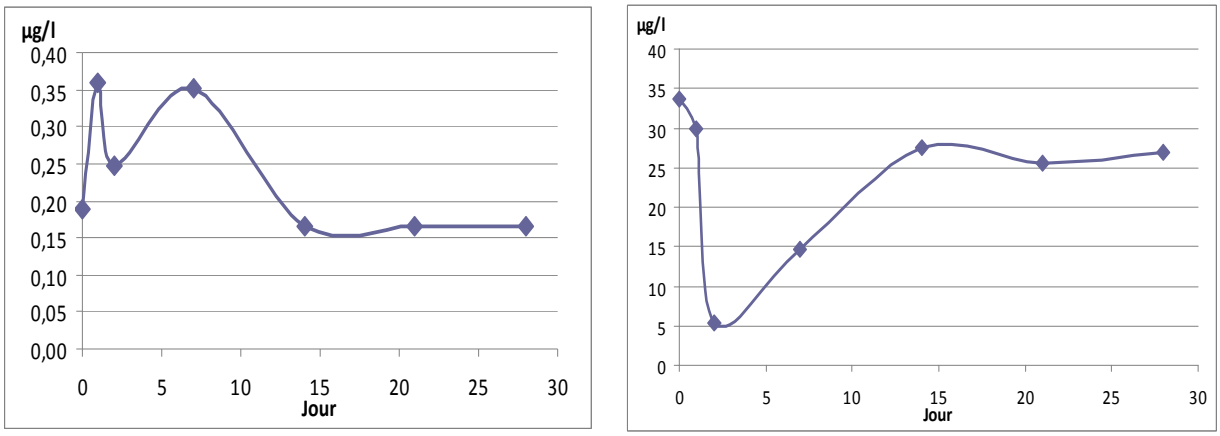


a) Douche

b) Lave-linge

Figure 36 : Evolution des concentrations du DEP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

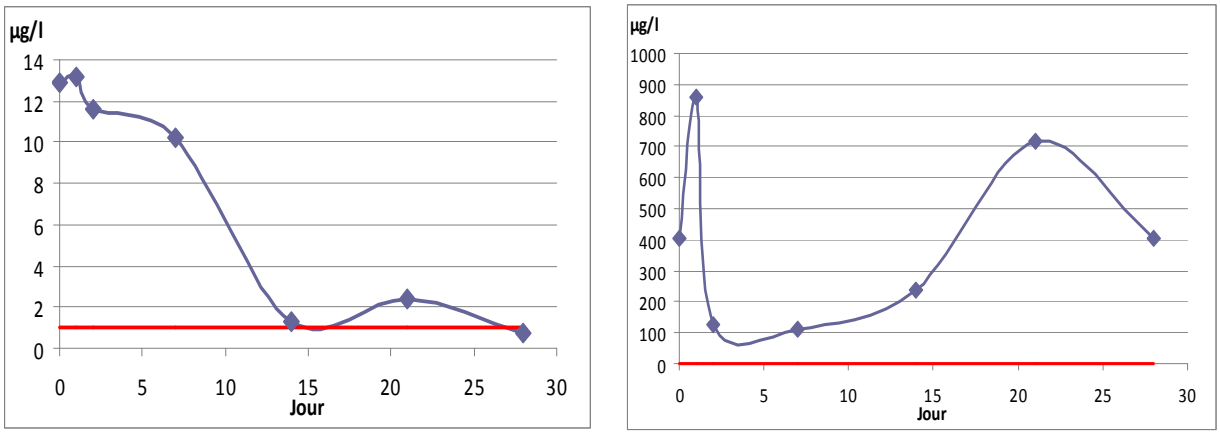
Le deuxième phtalate étudié est le BBP. Tout comme le DEP, les concentrations obtenues étaient inférieures dans les douches (0,19 µg/l) par rapport aux eaux des lave-linge (33,7 µg/l). Le BBP a très peu évolué dans les eaux de douches. Ces concentrations stables peuvent s'expliquer par le fait que les concentrations étaient proches de la LQ. En outre, dès J14, les concentrations étaient inférieures à la LQ (0,17 µg/l). Le BBP dans les eaux de lave-linge présente un comportement similaire à celui du DEP (Figure 37) avec une diminution de concentration jusqu'à 5,0 µg/l (J2) puis une augmentation jusqu'à 27,6 µg/l (J14). La concentration s'est ensuite stabilisée au cours des deux semaines suivantes. Dans le cadre d'une réutilisation extérieure, et plus particulièrement pour l'arrosage de potagers ou d'espaces verts, il semble conseillé d'utiliser les eaux de douche et non les eaux de lave-linge.



a) Douche b) Lave-linge

Figure 37 : Evolution des concentrations du BBP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

Le dernier composé étudié est le DEHP. Tout comme dans les eaux grises franciliennes, le DEHP est le composé avec les concentrations les plus élevées, de 12,9 µg/l dans les douches et de 405 µg/l dans les eaux de lave-linge. Une fois de plus, ces valeurs étaient en accord avec celles obtenues dans les eaux grises franciliennes puisque la concentration en DEHP dans les douches est comprise entre le premier décile (4,3 µg/l) et la médiane (16,6 µg/l) des eaux franciliennes, même constat pour les eaux de lave-linge avec une concentration comprise entre la médiane (102 µg/l) et le neuvième décile (470 µg/l) des eaux issues des lave-linge franciliens. L'impact du traitement est visible dans la Figure 38. Il est possible de noter la décroissance continue du DEHP dans les eaux de douche avec une concentration finale de 0,77 µg/l. La concentration finale en DEHP dans les eaux de douche est donc inférieure aux NQE, c'est-à-dire 1 µg/l. Concernant les eaux de lave-linge, l'évolution de la concentration en DEHP est la même que celle du DEP et du BBP, c'est-à-dire une forte baisse, puis une augmentation et enfin une diminution de la concentration. Globalement, les concentrations en DEHP étaient toutes plus élevées d'au moins un facteur 100 par rapport aux NQE (1 µg/l). Le DEHP confirme donc la tendance observée par le DEP et le BBP qui est une forte diminution des concentrations des eaux grises issues des douches. Par conséquent, dans le cas où les eaux grises traitées seraient utilisées aussi bien pour des usages intérieurs qu'extérieurs, il est recommandé d'utiliser uniquement les eaux issues des douches.



a) Douche b) Lave-linge

Figure 38 : Evolution des concentrations du DEHP dans les eaux a) de douche et b) de lave-linge au cours du temps

Bilan

La réutilisation des eaux grises est une alternative à la consommation d'eau potable dans de nombreux pays (Australie, USA, Japon, pays du Moyen-Orient…). Ces eaux sont utilisées comme ressource alternative pour des usages non alimentaires ou sanitaires, c'est-à-dire des activités aussi variées que l'arrosage des espaces verts, le nettoyage des véhicules, le remplissage des chasses d'eau des toilettes, le nettoyage des sols ou encore des vêtements. Ces utilisations sont cependant réglementées et un suivi des paramètres généraux (PG) est obligatoire. Pour la France, l'utilisation des eaux grises est actuellement interdite sauf lors d'étude expérimentale. Cependant, étant donné la réglementation sur l'utilisation des eaux grises, il est possible que la question de la réutilisation des eaux grises devienne d'actualité en France. C'est dans ce contexte qu'une étude a été demandée par les instances françaises à l'ANSES sur la réutilisation des eaux grises. Il ressort de cette expertise certaines recommandations concernant les valeurs seuils à respecter pour les PG.

En s'appuyant sur les résultats des chapitres précédents de ce manuscrit et de la littérature, il apparaît très clairement que les eaux grises ne peuvent pas être utilisées directement dans les conditions réglementaires imposées à l'international et celles recommandée par l'ANSES au niveau national. Dans le cadre de ces travaux, les performances d'un prototype de traitement, mis en place au sein du CSTB à Nantes, ont été évaluées. Il ressort de cette étude, que comme évoqué dans le chapitre 3 sur les eaux domestiques, que les eaux grises issues de douche sont moins contaminées en alkylphénols (AP) et phtalates (PAE) que les eaux issues des lave-linge. Ce traitementmis en place au CSTB s'est avéré très efficace si l'on considère uniquement les eaux de douches. En effet, pour ces eaux, les paramètres généraux respectent toutes les recommandations de l'ANSES. Une exception est cependant à noter pour le carbone organique total puisque 28 jours ne suffissent pas à l'abattre suffisamment pour respecter la recommandation de l'ANSES. Concernant les AP et les PAE qui ne sont pas réglementés, il est aussi préférable de laisser plusieurs semaines les eaux de douches dans les cuves avant utilisation.

Bilan sur les eaux grises

Les eaux usées domestiques sont composées des eaux grises et des eaux vannes. Bergé (2012) pour les eaux domestiques franciliennes, et Palmquist et Hanaeus (2005) pour les eaux grises, ont montré de fortes concentrations en AP et en PAE dans ces eaux usées. Les concentrations en alkylphénols sont similaires entre les eaux grises et les eaux vannes avec des concentrations entre 0,11 et 0,19 µg/l pour l'OP et comprises entre 3,8 et 3,91 µg/l pour le NP. Pour les phtalates, seul le DEP est quantifié dans les eaux vannes alors que les autres PAE sont uniquement quantifiés dans les eaux grises. LE DEHP est toujours le composé majoritaire dans les eaux grises (57,6 µg/l) suivi du DEP (21,3 µg/l) puis du BBP et DnBP avec des concentrations d'environ 7 µg/l (Palmquist et Hanaeus, 2005). Cependant, les seules études détaillant séparément les diverses eaux grises ne fournissent aucune information sur les AP et les PAE, elles donnent uniquement des indications sur les paramètres généraux.

Les travaux réalisés dans le cadre de ce doctorat avaient pour but de déterminer les concentrations en AP et en PAE dans chacun des types d'eaux grises composant les rejets domestiques. Pour ce faire, 165 échantillons répartis en six types d'eaux grises provenant de diverses activités domestiques (douches, lave-linge, lavabos, nettoyage des sols, vaisselle manuelle et lave-vaisselle) ont été collectés auprès de volontaires. De cette étude, il ressort très clairement que pour les paramètres généraux les eaux issues de lave-vaisselle et du nettoyage des sols sont les plus contaminées, tous paramètres confondus. A l'opposé, les eaux de lavabo et de douche présentent des concentrations beaucoup plus faibles que les autres types d'eau. Concernant l'analyse des alkylphénols et des phtalates, l'objectif était de combler le manque d'information sur la détermination de ces polluants émergents dans les eaux grises. Une forte variabilité des concentrations a été mis en évidence au sein des différentes eaux grises. De plus, une étude intra-foyer (un échantillon par jour pendant cinq jours chez un même volontaire) a été réalisée sur trois types d'eaux grises (douche, lave-linge et vaisselle manuelle), elle a permis de mettre en évidence une faible variabilité et donc l'importance des produits ou des habitudes des particuliers sur les concentrations en AP et PAE obtenues.

En outre, ces travaux ont permis de dégager deux types d'eaux comme sources principales des flux de phtalates et d'alkylphénols : les eaux de douche et les eaux de lave-linge. En effet, quel que soit le composé étudié, les flux de ces deux eaux sont significativement plus importants que les autres jusqu'à atteindre des flux en DEHP de 777 µg/j/hab pour les douches et 1470 µg/j/hab pour les lave-linge. Une fois l'importance de ces deux eaux grises dans la pollution des eaux domestiques démontrée, l'origine de cette contamination a été recherchée. Ainsi, les produits (cosmétiques et lessives) sont la source majoritaire de contamination en NP. L'OP et les phtalates (sauf le DnBP) proviennent majoritairement des vêtements ou de ce qui se dépose dessus pendant la journée.

Cette étude a ainsi permis de trouver avec précision l'origine des AP et des PAE dans les eaux grises. Cependant, les flux rejetés par les eaux grises semblent faibles par rapport aux flux définis par Bergé (2012) dans les eaux usées domestiques en 2011, plus particulièrement pour les alkylphénols. Il était donc légitime de suspecter une contamination des eaux usées domestiques par les eaux vannes, cependant nos travaux ont montré que les flux des eaux vannes étaient négligeables. Plusieurs hypothèses ont donc été envisagées : y aurait-il une dégradation des alkylphénols éthoxylés dans le réseau d'assainissement augmentant ainsi les concentrations en AP ? Serait-il possible que les flux en

AP et en PAE aient diminué ces cinq dernières années ? Afin de répondre à ces questions, les eaux domestiques rejetées par les particuliers ont été suivies au sein du système d'assainissement parisien. Ces travaux sont l'objet de la prochaine partie 3 de ce mémoire.

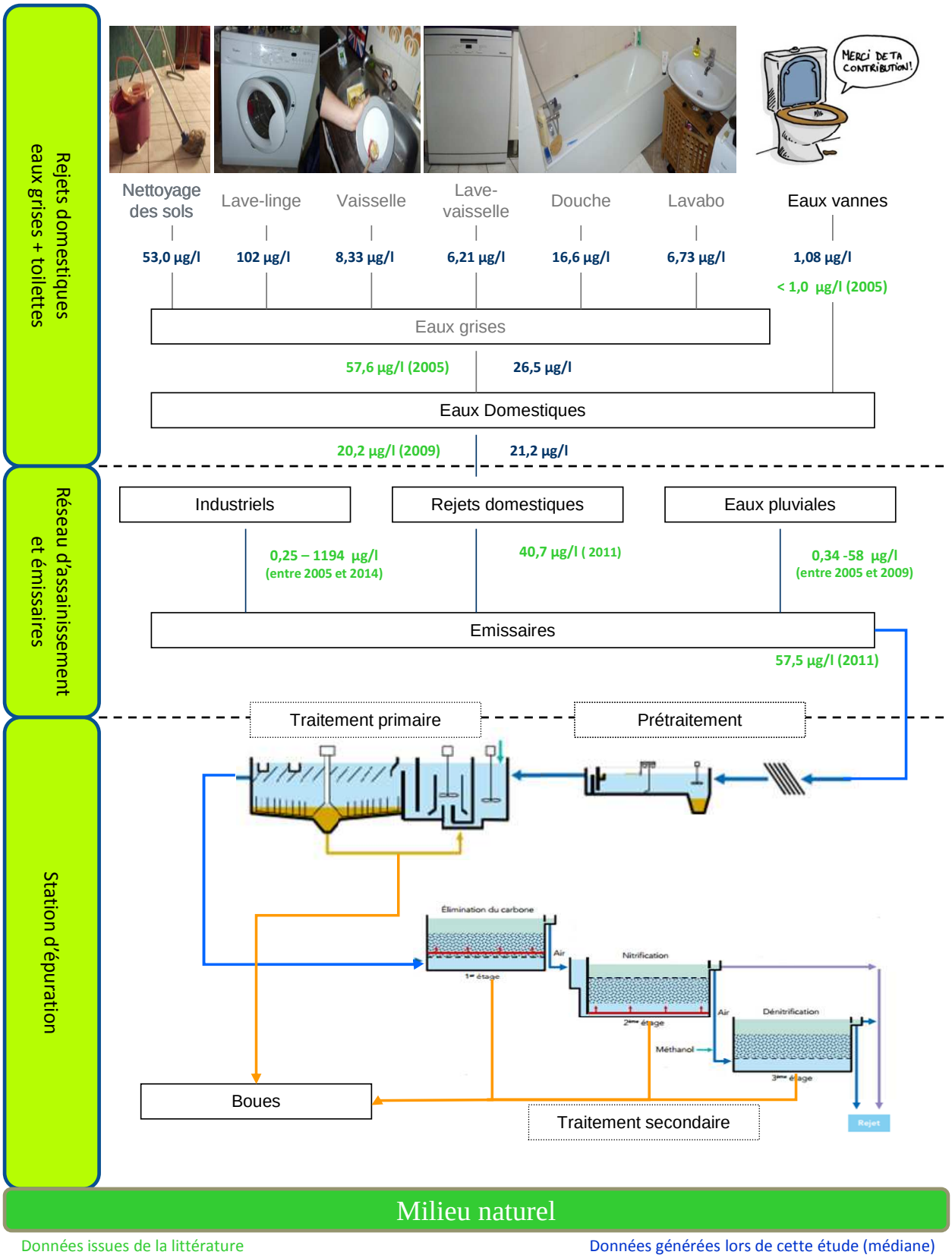


Figure 39 : Nos apports sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires

Partie 3 : Du réseau au milieu récepteur

Chapitre 1 : Fonctionnement d'un système d'assainissement

1. Le réseau d'assainissement

Le système d'assainissement doit assurer la collecte, le transport et le traitement des eaux usées. Au niveau de la région parisienne, le réseau d'assainissement se décline à trois niveaux, leur interconnection permet le transport des eaux usées depuis leur source jusqu'aux stations d'épuration. On distingue ainsi :

- Les réseaux communaux, en amont, qui collectent des eaux usées et pluviales à l'échelle des villes ;
- Les réseaux départementaux, de tailles plus importantes, qui permettent le transport des effluents des communes d'un département ;
- Les réseaux interdépartementaux, qui intègrent de grands émissaires dont la taille est comprise entre 2 et 4 m de diamètre, acheminent les effluents jusqu'aux stations d'épuration (Aflak et al., 2007, site internet du SIAAP).

Les réseaux d'assainissement peuvent être classés en deux catégories : les réseaux séparatifs et les réseaux unitaires. Le réseau est dit séparatif lorsque les eaux usées composées des eaux usées domestiques ou assimilées et les eaux issues des activités industrielles sont collectées dans des collecteurs différents de ceux servant à récupérer les eaux pluviales. Ces dernières se composent des précipitations atmosphériques collectées après ruissellement sur les surfaces urbaines imperméables (comme les chaussées et les toitures d'immeubles, par exemple). Contrairement au réseau séparatif, le réseau unitaire collecte les eaux usées domestiques et industrielles et les eaux pluviales (SIARNC, 2010). En Île-de-France, la majorité du réseau d'assainissement est unitaire comme par exemple dans les Hauts-de-Seine avec 72 % du réseau unitaire (Aflak et al., 2007). Quel que soit le type de réseaux, ces derniers sont tous équipés de chambres à sable ou bassins de dessablement. Leur but est de faciliter la décantation au fil de l'eau, à l'amont d'une portion de réseau sensible à l'ensablement. Ces ouvrages dont la section d'écoulement est agrandie, provoquent un ralentissement favorable à la sédimentation des matières en transit. Les dépôts sont formés d'abord des matériaux transportés par charriage sur le fond, mais également des matériaux plus fins en suspension et dont la vitesse de chute assez élevée permet la décantation rapide (Chocat, 1997). Ces ouvrages sont destinés à retenir les solides inertes telles que les sables, graviers, matières minéralisées, pierres, détritus, et solides pesants (Lyonnaise Des Eaux, 1994). La capacité du réseau est ainsi préservée, l'extraction des sables est facilitée et moins coûteuse (en évitant autant que possible le curage des canalisations). Leur bon fonctionnement protège les collecteurs, les canalisations, les bassins de retenue, les dégrilleurs mécaniques, les stations de relevage, et les stations d'épuration (Lyonnaise Des Eaux, 1994). Les chambres à sables récupèrent également les dépôts de curage déposés par les wagons-vannes ou les bateaux-vannes lors des travaux de curage réalisés par les égoutiers (Mouchel, 2007).

2. Les stations d'épuration

2.1.La réglementation

En 2013, la France comptait 19 870 agglomérations d'assainissement comprenant 19 901 stations d'épuration (STEP) qui représentent une charge globale de 79 millions d'équivalents-habitants (EH) pour une capacité épuratoire de l'ensemble des STEP de 99 millions d'EH[23]. Ces dernières ne sont pas toutes soumises aux mêmes réglementations, lesquelles varient en fonction de la taille des STEP :

- traitement plus rigoureux pour l'azote et le phosphore pour les agglomérations de plus de 10 000 EH rejetant dans une des zones sensibles délimitées par l'arrêté du 31 août 1999[24] ;
- traitement secondaire pour les agglomérations de plus de 15 000 EH rejetant en zones non sensibles ;
- traitement secondaire ou approprié (selon la taille de l'agglomération et le type de milieu de rejet) pour les autres agglomérations, y compris les agglomérations de moins de 2 000 EH équipées d'un réseau de collecte (site internet du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie[25]).

L'arrêté du 21 juillet 2015 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5 détaille les limites des rejets des stations d'épuration. Ces valeurs dépendent de la charge de DBO_5 que la station peut traiter et de sa présence, ou non, en zone sensible.

2.1.1.Les valeurs seuils

Cet arrêté du 21 juillet 2015 impose des performances épuratoires sur sept paramètres. Cinq de ces paramètres sont à analyser dans les eaux de rejets de toutes les stations afin d'assurer un suivi réglementaire des stations d'épuration : le pH, la température, la DBO5, la DCO et les MES. Si la zone de rejets est située en zone sensible à l'eutrophisation, il est nécessaire de suivre, en plus des cinq paramètres précédents, les matières azotées et le phosphore total dans les effluents. Afin d'être en accord avec la réglementation, il est indispensable que le pH des rejets soit compris entre 6 et 8,5 et que la température de ceux-ci soit inférieure à 25 °C. Pour les cinq autres paramètres, les gestionnaires des STEP doivent s'assurer que leurs effluents soient conformes à la réglementation soit en respectant des concentrations maximales, soit en obtenant des rendements d'abattement minimaux (ces valeurs sont listées dans le Tableau 47). La DCO ne doit pas dépasser 125 mgO_2/l dans les eaux de rejet ou présenter au minimum un abattement de 75 % et les valeurs maximales en MES doivent être inférieures à 35 mg/l ou respecter un abattement minimal de 90 %. Les limites concernant la DBO_5, l'azote global ou le Ptot sont dépendantes de la charge de DBO_5 reçue par jour dans la station d'épuration. Pour la DBO_5, la limite dans les rejets est de 25 mgO_2/l quelle que soit la charge, mais le rendement doit être au minimum de 70 % si la charge en DBO_5 est inférieure à 600

[23] Source http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/ (consulté le 25 août 2015)
[24] Arrêté du 31 août 1999 modifiant l'arrêté du 23 novembre 1994 portant délimitation des zones sensibles pris en application du décret no 94-469 du 3 juin 1994 relatif à la collecte et au traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes
[25] Source http://www.developpement-durable.gouv.fr (consulté le 28/08/2015)

kg/j, sinon le rendement doit dépasser les 80 %. Pour l'azote et le Ptot, ce sont les rendements qui sont identiques quelle que soit la charge en DBO_5, avec un abattement minimal de 70 % pour l'azote et de 80 % pour le phosphore. Les concentrations en sortie sont de 15 mg/l pour l'azote et de 2 mg/l pour le phosphore lorsque la charge est inférieure à 6000 kg de DBO_5 par jour et de 10 mg/l (azote) et 1 mg/l (phosphore) lorsque cette charge est supérieure.

Tableau 47 : Valeurs réglementaires pour les paramètres généraux dans les rejets de station d'épuration (source : arrêté du 22 juin 2007)

Paramètres	Charge en DBO_5 reçue (kg/j)	Valeurs seuils	Rendement minimum
pH	Toutes charges	Compris en 6 et 8,5	
Température	Toutes charges	< 25°C	
DBO5	Entre 120 et 600	25 $mg0_2$/l	70 %
	> 600		80 %
DCO	Toutes charges	125 $mg0_2$/l	75 %
MES	Toutes charges	35 mg/l	90 %
Zone sensible à l'eutrophisation			
Azote global	600 à 6000	15 mg/l	70 %
	> 6000	10 mg/l	
Phosphore total	600 à 6000	2 mg/l	80 %
	> 6000	1 mg/l	

Ces valeurs peuvent en quelques occasions être dépassées pour la DBO_5, la DCO et les MES. En effet, ces paramètres peuvent être jugés conformes dans la limite où les valeurs ne dépassent pas 50 mgO_2/l pour la DBO_5, 250 mgO_2/l pour la DCO et 85 mg/l pour les MES et que ces dépassements n'excèdent pas un certain nombre dans l'année. Le nombre maximal d'échantillons non conformes dépend de la fréquence des analyses (*cf.* Annexe 25).

2.1.2. Les fréquences d'analyses

L'arrêté du 21 juillet 2015 (précédemment cité) fournit aux gestionnaires de stations d'épuration la fréquence à laquelle les prélèvements et les analyses doivent être réalisés. Ces fréquences sont variables et comprises entre une analyse par trimestre et une analyse par jour. Elles dépendent à la fois de la capacité de la station à traiter la DBO_5 et aussi du paramètre étudié. Pour simplifier, plus la station est importante et plus les prélèvements doivent être fréquents. Ainsi une station traitant au moins 18 t/j de DBO_5 doit mesurer quotidiennement le débit, les MES, la DBO_5 et la DCO et la teneur en matière sèche des boues. Les matières azotées (NTK, NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-) et le phosphore total doivent être quantifiés 208 fois dans l'année, sauf si la STEP rejette ses eaux dans une zone sensible à l'eutrophisation. Dans ce cas, les analyses sont réalisées tous les jours. L'ensemble de ces fréquences sont fournies dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Fréquences d'analyse en fonction de la taille de la station et des paramètres (en nombre de prélèvements par an)

	Paramètres	Capacité de traitement de la DBO_5 (en kg/j)						
		≥ 120 < 600	≥ 600 < 1 800	≥ 1 800 < 3 000	≥ 3 000 < 6 000	≥ 6 000 < 12 000	≥ 12 000 < 18 000	≥ 18 000
Cas général	Débit	365	365	365	365	365	365	365
	MES	12	24	52	104	156	260	365
	DBO_5	12	12	24	52	104	156	365
	DCO	12	24	52	104	156	260	365
	NTK	4	12	12	24	52	104	208
	NH_4^+	4	12	12	24	52	104	208
	NO_2^-	4	12	12	24	52	104	208
	NO_3^-	4	12	12	24	52	104	208
	Pt	4	12	12	24	52	104	208
	MS boues	4	24	52	104	156	260	365
Zone sensible	NTK	4	12	24	52	104	208	365
	NH_4^+	4	12	24	52	104	208	365
	NO_2^-	4	12	24	52	104	208	365
	NO_3^-	4	12	24	52	104	208	365
	Pt	4	12	24	52	104	208	365

2.2.Caractéristiques des eaux en entrée de station d'épuration

Les caractéristiques des eaux en entrée de station d'épuration de différents pays (Chine, Espagne, France, Pays Bas) sont listées dans le Tableau 49. Ces résultats proviennent de travaux réalisés dans des conditions différentes. Pour l'étude de González et al. (2007), la station d'épuration Rubí, située à 20 km de Barcelone (Espagne) d'une capacité de 27 000 m^3/j, est équipée, en plus du traitement biologique conventionnel par boues activées, d'un pilote de type bioréacteur membranaire. L'objectif de ces travaux était de comparer l'efficacité des deux procédés biologiques. Sun et al. (2008) et Gao et al. (2014) ont travaillé sur des stations en Chine possédant la même configuration que Rubí, à savoir une décantation pour le traitement primaire et un bassin à boues activées pour le traitement secondaire. Concernant les débits journaliers de traitement, Sun et al. (2008) nous indiquent que la station sur laquelle ils ont travaillé Gaobeidian, est la plus grande station de Chine traitant approximativement 1 million de m^3/j. En plus de la station équipée de boues activées, Gao et al. (2014) ont étudié deux autres stations d'épuration intégrant des bioréacteurs. Les flux d'eaux usées traitées variaient entre 64 000 et 325 000 m^3/j. Enfin, Puig et al. (2010) ont étudié le traitement d'eaux usées néerlandaises en collectant des échantillons provenant de la station d'épuration de Deventer. Cette station équipée, elle aussi, d'un système de traitement primaire par décantation et d'un traitement secondaire par boues activées, reçoit quotidiennement 10 000 m^3/j. La provenance des eaux usées n'était pas toujours spécifiée, cependant lorsque c'était le cas, les eaux en entrée de ces stations d'épuration provenaient à la fois d'eaux usées urbaines et industrielles (González et al., 2007, Sun et al., 2008).

Au niveau français, les travaux de Dargnat et al. (2009) et de Bergé (2012) se sont focalisés sur l'efficacité de deux stations d'épuration franciliennes : Marne Aval pour Dargnat et al. (2009) et Seine Centre pour Bergé (2012). La station de Marne Aval a une capacité proche de celle de Rubí avec 30 000 m^3/j et est équipée d'un traitement primaire par décantation puis d'un traitement secondaire par boues activées (Dargnat et al., 2009). La station de Seine Centre possède une capacité utile plus élevée que celle de Marne Aval : 240 000m^3/j. La différence entre ces deux stations se situe aussi au

niveau des procédés de traitement. En effet, Seine Centre est équipée d'une décantation physico-chimique pour le traitement primaire comme Marne Aval mais elle utilise un système de biofiltration à 3 étages pour le traitement secondaire (Bergé, 2012).

En regardant ces données, nous remarquons que tous les paramètres à l'exception du pH sont supérieurs aux normes françaises de rejets. Pour les MES, les plus faibles valeurs sont obtenues pour les stations chinoises avec une eau brute contenant 115 mg/l. Ces constatations sont les mêmes pour la DCO et la DBO_5 puisque même les concentrations minimales (190 mgO_2/l pour la DCO et 78 mgO_2/l pour la DBO_5) sont au minimum 1,5 fois trop élevées (pour la DCO) pour être directement rejetée dans le milieu naturel. Il est donc indispensable que ces eaux usées soient épurées avant leur rejet dans le milieu naturel. Par ailleurs, bien que ces stations recoivent toutes des eaux usées provenant majoritairement de particuliers, des différences notables sont observées d'un site à l'autre. Ainsi, les MES varient de 115 mg/l à 579 mg/l. De même, la DCO s'échelonne entre 401 mgO_2/l et 1000 mgO_2/l. D'après ces résultats, les eaux usées chinoises seraient moins contaminées que celles provenant d'Espagne, de France ou des Pays-Bas. Cependant le phénomène est inversé pour l'azote puisque le NTK est trois fois supérieur dans les eaux chinoises par comparaison avec les eaux néerlandaises. La variabilité semble à relier à l'origine géographique des eaux usées comme le confirme les données de Seine-Centre (Bergé, 2012) et Marne-Aval (Dargnat et al., 2009).

Tableau 49 : Caractéristiques des eaux en entrée de station d'épuration

Pays		pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	Ptot (mgP/l)
Chine[b,f]		7,1	115	210 - 421		42,1	4,3
Espagne[a]		7,5	126	552			
France	Marne Aval[c]		260 (95 – 448)	442 (190 – 737)	187 (78 – 310)	43 (19 – 71)	
	Seine-Centre[e]		318 (214 – 424)	495 (279 – 594)	234 (190 – 280)	53 (50 – 59)	
Pays-Bas[d]			213	401		13,5	3,2

a : González et al. (2007), b : Sun et al. (2008), c : Dargnat et al. (2009), d : Puig et al. (2010), e : Bergé (2012), f : Gao et al. (2014)

2.3.Les différents traitements

De nombreux traitement peuvent être mis en œuvre au niveau des stations d'épuration. La Figure 40 fournit l'exemple le plus courant en France. Dès leur entrée dans la station d'épuration, les eaux sont prétraitées, puis elles subissent un traitement physico-chimique, aussi appelé traitement primaire, suivi d'un traitement biologique ou traitement secondaire. Ces dernières années, pour pouvoir répondre aux exigences croissantes de la réglementation, le traitement des eaux est affiné par la mise en place d'un traitement tertiaire.

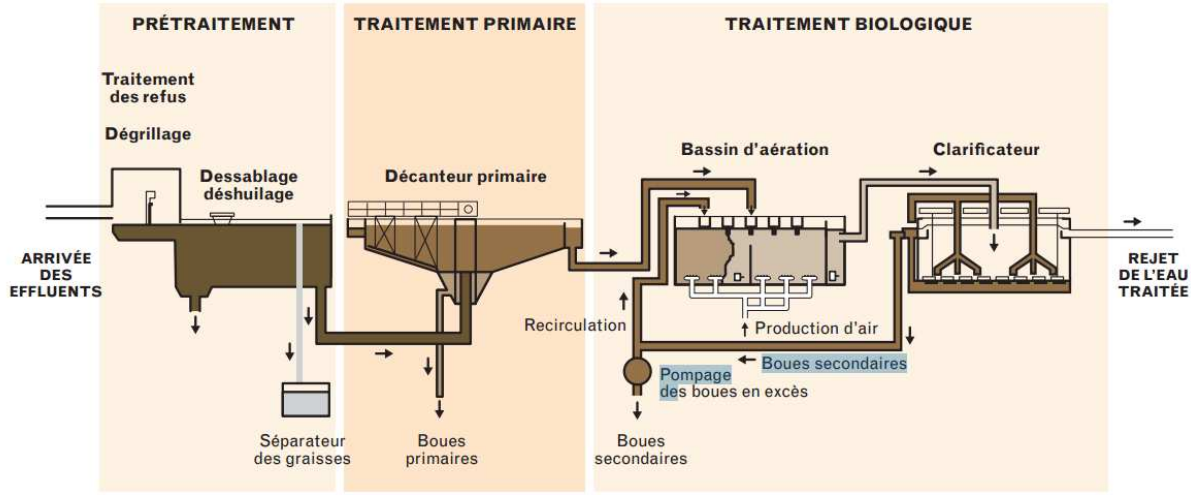


Figure 40 : Exemple des traitements mis en œuvre au sein d'une station d'épuration (source : INRS, 2014)

2.3.1.Le pré-traitement

Le prétraitement consiste à extraire des eaux brutes, par des procédés physiques ou mécaniques, tous les éléments de nature ou de dimension telles qu'ils pourraient gêner le bon fonctionnement des traitements qui suivront. Le prétraitement doit donc permettre d'extraire de l'eau, les matières solides risquant d'obstruer canalisations et pompes ainsi que les matières flottantes ou polluants liquides (graisses, hydrocarbures…) pouvant interférer dans les traitements postérieurs. Le prétraitement est généralement constitué de 3 étapes : dégrillage, dessablage et dégraissage-déshuilage (Degrémont, 1989, Chocat, 1997, Le Hyaric, 2009). Le dégrillage est la première étape du prétraitement. Comme son nom l'indique, le principe est de faire passer les eaux brutes au travers de grilles afin de retenir les objets susceptibles de boucher les différentes unités de la STEP. En fonction des éléments à filtrer, différentes tailles d'écartement entre les barreaux des grilles existent allant de supérieur à 40 mm jusqu'à inférieur à 10 mm. Il est très fréquent de voir des stations équipées d'un premier système de grilles (> 40 mm) puis d'un second plus fin. L'une des difficultés du dégrillage est son entretien. Les grilles ont besoin d'être régulièrement nettoyées afin d'éviter le colmatage. Pour ce faire, il est possible de réaliser un nettoyage manuel pour les stations possédant un faible débit journalier. Pour les autres stations, il est indispensable de mettre en place un système automatisé. Le dessablage a pour but d'extraire les graviers, sables et tout solide ayant une granulométrie > 200 µm. Cette étape permet d'éviter les dépôts dans les canalisations et protège les pompes contre l'abrasion. Pour finir, le dégraissage-déshuilage a pour fonction de récupérer les composés avec une densité plus faible que l'eau.

2.3.2.Le traitement primaire

Le traitement primaire est aussi appelé traitement physique ou physico-chimique en fonction du procédé mis en place. Le traitement physique consiste en une décantation simple des matières en suspension et des colloïdes. Lors de ce procédé, deux forces s'opposent : la vitesse de chute d'une particule (vitesse de Stokes) et la vitesse ascensionnelle (vitesse de Hazen) (Chocat, 1997, Gilbert-Pawlik, 2011, Pétavy, 2011). Afin que la décantation se déroule dans de bonnes conditions il est indispensable que la vitesse de sédimentation des particules ou vitesse de Stokes soit supérieure à la vitesse de Hazen, qui est la vitesse de l'eau ou charge hydraulique superficielle. Généralement, les rendements d'abattement des MES sont compris entre 50 et 65 % pour une décantation classique (Gilbert-Pawlik, 2011). Il est toutefois possible d'augmenter ce rendement en diminuant la vitesse de Hazen soit en diminuant le débit d'entrée dans les bassins de décantation, soit en augmentant la

surface utile des décanteurs (Chocat, 1997, Pétavy, 2011). Afin d'augmenter la surface de décantation, la décantation lamellaire est mise en place. Le principe est, comme indiqué Figure 41, de placer un certain nombre de plaques dans le bassin de décantation afin d'augmenter sa surface d'échange (S), qui n'est plus uniquement la surface du décanteur (Lxl) mais la somme des surfaces des plaques pondérée par l'angle d'inclinaison (S = N (L.l.cosα)). Il est indispensable qu'un autocurage des matières sédimentées sur les plaques soit assuré, ce qui explique la pente des plaques (α) compris entre 45 et 65° (Gilbert-Pawlik, 2011, Pétavy, 2011).

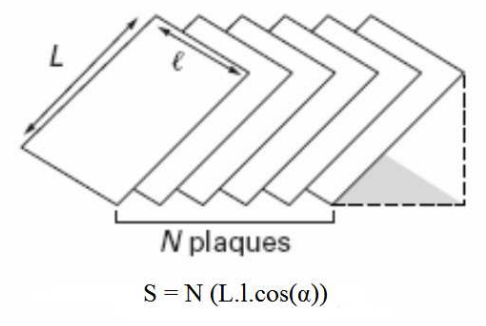


Figure 41 : Principe de la décantation lamellaire

Afin d'améliorer les rendements d'élimination des MES, la deuxième solution est d'augmenter la vitesse de Stokes. Le procédé employé est alors la décantation physico-chimique et consiste en l'ajout d'un coagulant et d'un floculant afin d'augmenter la taille et la densité des particules et donc d'augmenter leur vitesse de décantation. Le coagulant (sels de fer ou d'aluminium) permet de diminuer les forces de répulsion électrostatique entre les colloïdes. Le floculant permet quant à lui l'agglomération des particules en des flocs décantables (Chocat, 1997, Gilbert-Pawlik, 2011, Pétavy, 2011, Zolfaghari et al., 2014). Ce procédé couplé à la décantation lamellaire, comme illustré en Figure 42, peut permettre d'atteindre des abattements en MES de l'ordre de 90 % et de 45 à 65 % de la DBO_5 (Gilbert-Pawlik, 2011). Le traitement primaire, qu'il soit une décantation physique ou physico-chimique, permet d'abattre en plus des MES, les polluants organiques et inorganiques qui y sont associés (Zolfaghari et al., 2014).

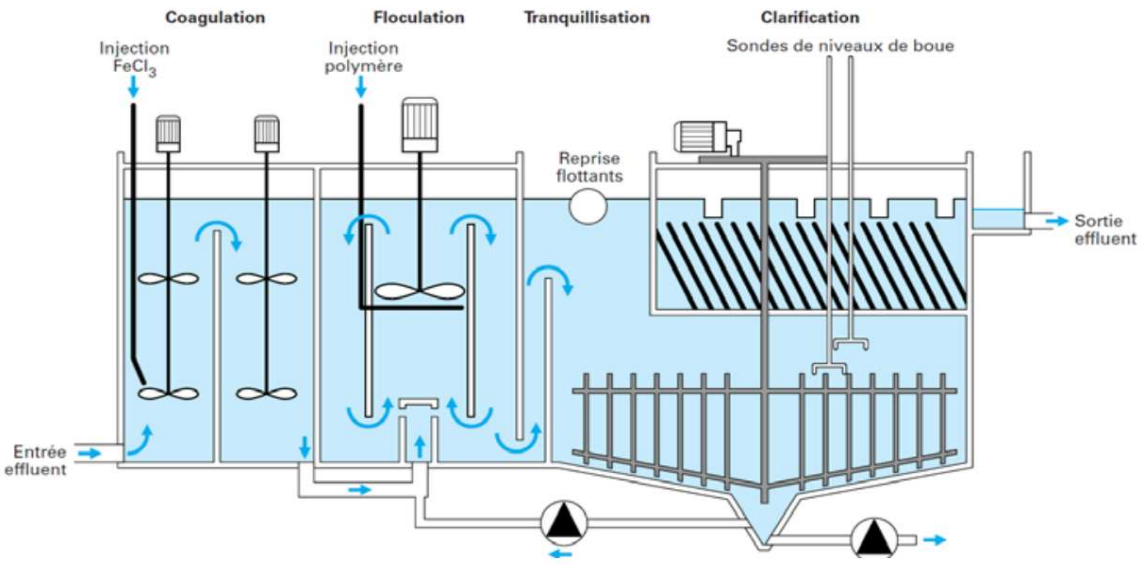


Figure 42 : Décanteur lamellaire Densadeg® (Degrémont)

2.3.3.Le traitement secondaire

Le traitement secondaire, ou traitement biologique, fait appel à des procédés existant dans le milieu naturel en les orientant vers des objectifs de dépollution. Les traitements biologiques peuvent servir au traitement de la matière carbonée, azotée et phosphorée. En fonction des objectifs concernant le traitement des effluents, le dimensionnement sera différent. La première étape est réalisée dans un bassin aéré et permet ainsi l'abattement de la matière carbonée et la nitrification de la matière azotée. Pour traiter totalement la matière azotée, il est indispensable de faire passer par la suite l'effluent au niveau d'un bassin sans oxygène (zone anoxie) permettant ainsi la transformation des nitrates en N_2. Enfin, si l'objectif est de traiter le phosphore, il est nécessaire d'alterner les zones d'anoxie et d'aérobie (Chocat, 1997, Le Hyaric, 2009, Gilbert-Pawlik, 2011, Pétavy, 2011).

Les procédés utilisés comme traitement secondaire peuvent être classés en deux catégories : les procédés à cultures libres et les procédés à cultures fixées (Degrémont, 1989, Chocat, 1997, Le Hyaric, 2009, Picard, 2011). Parmi les cultures libres, le traitement le plus utilisé est les boues activées. Ce traitement concerne environ 60 % des stations d'épuration françaises et 70 et 80 % de la capacité de traitement (Le Hyaric, 2009, Pétavy, 2011). Lorsque les boues activées sont utilisées comme traitement biologique, il est indispensable de mettre en place un clarificateur juste après le bassin du traitement biologique. Ce bassin permet de récupérer les matières solides qui sortiraient du traitement biologique comme indiqué Figure 40 (Degrémont, 1989, Chocat, 1997, Gilbert-Pawlik, 2011, Pétavy, 2011). Pour les procédés à cultures fixées, la biofiltration est le traitement le plus employé. Le principe est de faire passer l'effluent au travers de matériaux de faible granulométrie (de 2 à 6 µm) servant de support aux bactéries sous forme de biofilm. Tout comme le traitement par boues activées, il est nécessaire d'alterner zones aérée et anoxique, pour cela trois étages sont utilisés dans les biofiltres (Figure 43). Les avantages de ce procédé sont la forte surface d'échange entre les eaux et les micro-organismes, une filtration des eaux qui ne nécessite pas la présence d'un clarificateur en sortie de traitement. Cependant, du fait de leurs faibles granulométries, les filtres colmatent régulièrement, il est donc nécessaire de les nettoyer fréquemment faisant ainsi du traitement sur biofiltre un traitement non continu (Gilbert-Pawlik, 2011, Picard, 2011). Concernant les performances, le traitement secondaire avec biofiltration permettrait l'abattement de 75 % des MES, 70 à 75 % de la DCO, plus de 85 % de la DBO_5 et plus de 80 % des nitrates de la charge en entrée des biofiltres (Gilbert-Pawlik, 2011).

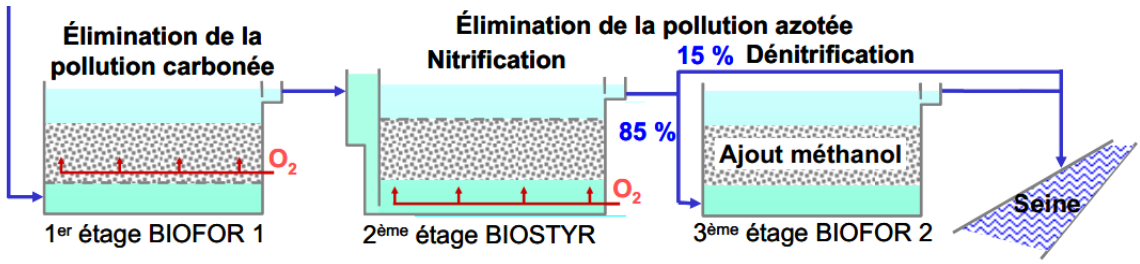


Figure 43 : Traitement par biofiltration dans la station d'épuration de Seine Centre (source Rocher et al., 2006)

2.3.4.Le traitement tertiaire

En plus des traitements primaires et secondaires, dits conventionnels, les stations d'épuration peuvent être équipées d'un traitement tertiaire afin d'améliorer leurs performances épuratoires. La plupart des techniques employées sont utilisées depuis plusieurs années dans la production d'eau potable (Mailler et al., 2015). Il s'agit du microtamisage, de la filtration sur sable, de la filtration sur

membrane, de l'oxydation avancée ou encore de procédés d'absorption (Le Hyarec, 2009, Mailler et al., 2015). Les objectifs de l'utilisation du traitement tertiaire sont variés :

- Améliorer les performances de la STEP pour les paramètres classiques ;
- Permettre l'abattement de l'azote ou du phosphore pour les zones sensibles à l'eutrophisation ;
- Améliorer l'élimination de micro-polluants comme les résidus médicamenteux, les alkylphénols ou les phtalates (Le Hyarec, 2009, Mailler et al., 2015).

2.3.5.Le traitement des boues

Les différentes étapes de la filière « eau » génèrent des sous-produits plus communément appelés boues. Ces boues sont produites lors des traitements primaire et secondaire et résultent de l'accumulation de trois phénomènes : la production de micro-organismes, l'accumulation à la fois de matières en suspension minérales et de matière organique non biodégradable (Le Hyaric, 2009, Perez-Fabiel, 2009). En France, ce sont plus de 1,5 million de tonnes de matières sèches de boues qui sont produites chaque année[26]. Quatre grandes filières existent actuellement pour la gestion de ces boues : elles peuvent être épandues en agriculture, soit directement sous le statut de déchets soit après compostage sous le statut de produit, ce qui représente la destination finale pour plus de 60 % des boues. Sinon les boues peuvent être incinérées ou stockées dans des centres d'enfouissement technique (CET) (Appels et al., 2008, Perez-Fabiel, 2009, Mailler et al., 2014). Cependant depuis 2002, la mise en décharge de déchets non ultimes est interdite, par conséquent l'élimination des boues en CET doit être considérée comme une filière de secours[27].

En sortie des procédés de traitement des eaux, ces boues sont majoritairement composées d'eau avec seulement 1 à 3 % de matières sèches (Appels et al., 2008, Mailler et al., 2014). Il est donc nécessaire de les traiter afin d'augmenter leur siccité et de les stabiliser (réduction du pouvoir fermentescible). Comme l'illustre la Figure 44, il existe un nombre important de traitements possibles. Globalement, quatre étapes peuvent être mises en place : l'épaississement, la stabilisation, le conditionnement et la déshydratation (Perez-Fabiel, 2009, Mailler et al., 2014)

[26] L'épandage des boues de stations d'épuration urbaines et industrielles sur les sols agricoles : http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/272/1122/lepandage-boues-stations-depuration-urbaines-sols.html

[27] La gestion des boues urbaines : http://www.eaurmc.fr/les-grands-dossiers-prioritaires-pour-latteinte-du-bon-etat-des-eaux/epuration-des-eaux-usees/la-gestion-des-boues-urbaines.html

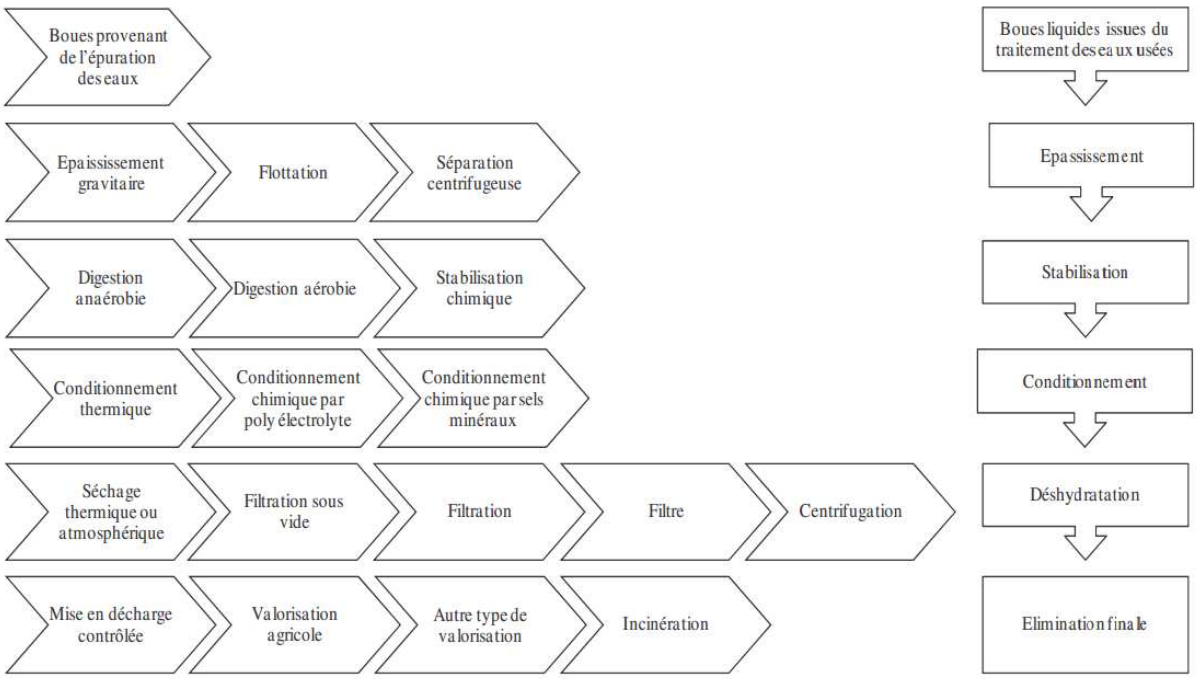


Figure 44 : Traitement des boues de station d'épuration (Perez-Fabiel, 2009)

3. Les alkylphénols et les phtalates dans le système d'assainissement

3.1. Dans le réseau d'assainissement

Au niveau international, il existe deux études qui se sont intéressées aux alkylphénols et phtalates en réseau d'assainissement (Vethaak et al., 2005, Jackson et Sutton, 2008). Vethaak et al. (2005) ont étudié deux STEP néerlandaises : la station d'Eindhoven (170.000 m^3/j) et celle d'Amsterdam Westpoort (43.500 m^3/j). En plus d'analyser les eaux en sortie de STEP et leur impact sur les rivières néerlandaises, Vethaak et al. (2005) ont déterminé les concentrations en AP et PAE dans les sources qui composent les eaux en entrée de stations d'épuration à savoir les eaux industrielles (25 % du volume) et les eaux municipales (75% du volume). Jackson et Sutton (2008) ont aussi étudié le NP et les PAE dans les réseaux d'assainissement d'Oakland (USA). Par rapport à Vethaak et al. (2005), Jackson et Sutton (2008) ont suivi les concentrations des AP et du NP dans les eaux de rejets de diverses industries (laveries, cliniques, hôpitaux, salons de toilettage…). En plus de ces deux études, Bergé (2012) a étudié au sein du réseau d'assainissement parisien les concentrations en AP et PAE depuis les rejets des particuliers et des industriels jusqu'aux émissaires (*cf.* chapitre 1 de la partie présentant les eaux usées de ce mémoire). Les résultats obtenus sur les émissaires des STEP du SIAAP sont fournis avec ceux des études de Vethaak et al. (2005) et de Jackson et Sutton (2008) dans le Tableau 50. Les valeurs montrent que les AP et les PAE ont été quantifiés à des niveaux moyens compris entre 0,7 µg/l (OP) et 66,1 µg/l. Au niveau des AP, les concentrations sont similaires aux Pays-Bas (Vethaak et al., 2005) et en France (Bergé, 2012), entre <0,27 µg/l et 13 µg/l pour l'OP et entre 0,24 µg/l et 19 µg/l pour le NP. Les plages les plus importantes ont été observées au sein des eaux néerlandaises (Vethaak et al., 2005). Sur la base des concentrations moyennes, les proportions en NP sont identiques pour la France et les Pays-Bas avec 81% pour les eaux néerlandaises (Vethaak et al., 2005) et 81,9 % pour les eaux françaises (Bergé, 2012). Pour les PAE, des différences entre les concentrations dans les eaux usées en France, aux Pays-Bas et aux Etats-Unis sont mises en évidence. Ainsi aux Etats-Unis, Jackson et Sutton (2008) ont observé de faibles concentrations en comparaison

aux données fournies pour la France et les Pays-Bas. Les eaux usées françaises et néerlandaises semblent avoir des concentrations moyennes plus importantes en phtalates avec un total de 78,5 µg/l et 50,9 µg/l, respectivement. Cependant, les distributions des phtalates sont différentes entre ces deux derniers pays car même si le composé majoritaire est le DEHP, il représente 84 % des PAE pour les eaux françaises et seulement 63 % pour les Pays-Bas. Le DEP est quant à lui plus présent dans les eaux des Pays-Bas, 25,5 % de la charge en PAE avec une concentration moyenne de 13 µg/l aux Pays-Bas contre 12 % et 9,5 µg/l en France. Le DnBP est le troisième composé le plus présent avec 7,3 % contre 4,3 % pour le BBP pour les Pays-Bas alors qu'en France c'est l'inverse qui est observé : le BBP est présent à 2,1 % contre 1,7 % pour le DnBP.

Tableau 50 : Concentrations des AP et des PAE dans les réseaux d'assainissement (en µg/l)

Pays	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Pays-Bas[a]	0,7 (<0,27 – 13)	3,0 (0,24 – 19)	13 (4,1 – 44)	3,7 (<0,38 – 51)	2,2 (0,56 – 4,9)	32 (<13 – 100)
USA[b]		< 2,5	4,0 – 9,1	< 0,36	0,76 –1,0	3,3 – 9,1
France[c]	1,47 (0,49 – 2,97)	6,67 (3,91 – 17,3)	9,48 (5,23 – 17,65)	1,31 (0,60 – 3,31)	1,62 (0,46 – 3,91)	66,1 (39,5 – 159)

a : Vethaak et al. (2005), b : Jackson et Sutton (2008) et c : Bergé (2012)

3.2.Dans les eaux de stations d'épuration

Plusieurs études ont suivi les concentrations et les abattements des alkylphénols et phtalates en STEP (Spengler et al.,2001, Vethaak et al.,2005, Gonzáles et al., 2007, Tan et al., 2007, Jackson et Sutton, 2008, Dargnat et al., 2009, Clara et al., 2010, Deblonde et al., 2011, Bergé, 2012, Samaras et al., 2013). Les travaux de Clara et al. (2010) sur les PAE dans 17 STEP autrichiennes et ceux de Samaras et al. (2013) sur les AP dans deux STEP grecques fournissent des informations concernant l'abattement des AP et des PAE. Les tailles des stations variaient entre 2 000 et 4 000 000 équivalent-habitants (EH) ; les STEP comprenaient au minimum un prétraitement et un traitement biologique (biofiltres ou boues activées). Jackson et Sutton (2008) ont étudié les PAE et NP sur la STEP « *East Bay Municipal Utility District* » d'Oakland (USA). Cette station traite quotidiennement environ 280 000 m^3 d'eaux usées provenant d'habitations ainsi que d'artisans et d'industriels. Jackson et Sutton (2008) donnent les concentrations en entrée et en sortie de la station permettant de définir des rendements d'abattement ; l'équipement composant la station n'est pas détaillé. Trois états de l'art sur les concentrations en AP et PAE en entrée et en sortie de STEP permettent d'établir un bilan des capacités épuratoires des stations épuration dans le monde. Les travaux de Deblonde et al. (2011) qui s'appuient sur 45 publications, datant de 1997 à 2010, et ceux de Bergé et al. (2013a) sur l'occurrence des PAE dans l'environnement, y compris au niveau des stations d'épuration, apportent des informations complémentaires aux travaux de Clara et al. (2010). Bergé et al. (2012) fournissent les concentrations en AP en entrée et sortie de STEP, qui proviennent de 21 références bibliographiques publiées entre 1985 et 2012.

D'autres études permettent de connaître l'impact de chacun des traitements. Ainsi les travaux de Gonzáles et al. (2007) sur la station d'épuration Rubí ont permis de définir les abattements des alkylphénols et, plus particulièrement, de comparer boues activées et bioréacteurs. Cases et al. (2011) ont travaillé sur la STEP d'Alicante (d'une capacité de 75.000 m^3/j). L'approche suivie est assez proche de celle de Gonzáles et al. (2007). Cette station possédant normalement un traitement secondaire par boues activées a été équipée en parallèle d'un pilote de bioréacteurs. Cases et al. (2011) ont comparé l'abattement des alkylphénols sur deux STEP de tailles différentes mais avec des

traitements semblables. Tan et al. (2007) ont, quant à eux, étudié l'évolution des AP et des PAE au cours des divers traitements de cinq STEP (avec des capacités comprises entre 6 000 et 140 000 m^3/j). Sur les cinq stations, les AP et PAE ont été mesurés en entrée et en sortie des STEP pour évaluer l'abattement. Sur deux d'entre elles, des prélèvements ont été réalisés dans les divers compartiments du traitement secondaire (biofiltration ou boues activées) permettant d'appréhender les abattements et de les comparer avec ceux obtenus par Gonzáles et al. (2007) et Cases et al. (2011).

Au niveau francilien, deux études réalisées par Dargnat et al. (2009) et Bergé (2012) ont été menées sur deux STEP du SIAAP. La première station étudiée était celle de Marne Aval ; elle était équipée d'un prétraitement, d'un traitement primaire (composé d'une décantation lamellaire), d'un traitement secondaire par boues activées (Dargnat et al., 2009). La deuxième STEP était celle de Seine Centre (Bergé, 2012) avec un traitement primaire constitué d'une décantation physico-chimique lamellaire suivi d'un traitement secondaire comprenant trois étages de biofiltration (Bergé, 2012).

3.2.1. Devenir des phtalates dans les eaux en station d'épuration

Les résultats pour les phtalates sont compilés dans le Tableau 51. Les sommes des cinq principaux PAE (DMP, DEP, DnBP, BBP et DEHP) sont comprises entre 26,2 µg/l (Clara et al., 2010) et 66,3 µg/l (Deblonde et al., 2011). En comparant avec les concentrations précédemment relevées en réseau d'assainissement, nous remarquons que la somme moyenne des PAE en entrée de station d'épuration est comprise entre celles mesurées aux Pays-Bas et en France (Vethaak et al., 2005, Bergé, 2012). Cependant, malgré des distributions différentes, le DEHP reste le composé majoritaire (entre 35 et 69 %) suivi du DEP (entre 16 et 30 %), du DnBP (3 à 19 %), du BBP (4 à 14 %) et, enfin, du DMP (entre 2 et 4%).

Tableau 51 : Concentrations en PAE dans les eaux de stations d'épuration (en µg/l)

	Pays	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux brutes	USA[d]		< 10	< 3,6	1,9 - 14	9,2 – 33
	Autriche[f]	0,95 (n.d – 2,4)	4,1 (0,77 – 9,2)	2,2 (n.d – 8,7)	0,95 (0,31 – 3,2)	18 (3,4 – 34)
	Australie[c]		1,08 – 8,08	0,17 – 0,80	0,06 – 4,1	0,31 – 2,24
	Monde[g,j]	1,51 (0,26 – 3,32)	19,6 (0,19 – 50,7)	12,4 (0,15 –46,8)	9,17 (0,01 – 37,87)	23,6 (0,13 – 122)
		0,89 (0,26 – 93,3)	9,81 (0,19 – 74,0)	1,86 (0,14 – 46,8)	1,29 (0,06 – 14,0)	38,1 (0,27 – 122)
Eaux prétraitées	France[e,i]	0,82 ± 1,13	7,00 – 36,03	1,10 – 6,01	0,97 – 2,29	22,5 – 71,9
Eaux décantées	Australie[c]		0,02 – 0,05	0,02 – 0,05	0,014 – 0,025	0,063 – 0,211
	France[i]		5,45 – 37,9	0,82 – 4,01	0,09 – 0,93	5,85 – 22,2
	Espagne[h]		0,17 – 4,37	< 1	< 1	0,14 – 5,02
Eaux nitrifiées	Australie[c]		0,005 ± 0,01	0,016 ± 0,001	0,066 ± 0,038	447 ± 371
Eaux dénitrifiées	Australie[c]		0,012 – 0,024	0,03 – 0,07	0,027 – 0,121	0,276 – 0,393
Eaux traitées	Pays-Bas[b]	<0,003 – 0,32	<0,3 – 0,93	<0,42 – 0,84	<0,07 – 0,29	<0,47 – 2,40
	USA[d]		< 1	<0,36 – 5,5	<0,17 – 0,84	0,21 – 2,9
	France[e,i]	n.d	0,46 – 6,77	0,01 – 0,93	0,01 – 0,30	0,95 – 6,43
	Autriche[f]	0,062 (n.d – 0,19)	0,20 (n.d – 1,1)	0,54 (n.d – 2,4)	0,36 (0,09 – 1,4)	1,6 (0,08 – 6,6)
	Australie[c]		0,005 – 0,023	0,03 – 0,07	0,01 – 0,08	0,20 – 0,59
	Allemagne[a]			n.d – 1,0	n.d – 0,45	
	Monde[g,j]	0,038 (<0,001 – 0,115)	0,68 (<0,001 – 2,58)	0,52 (<0,001 – 2,38)	0,7 (<0,001 – 3,13)	3,87 (0,002 – 14,2)
		0,34 (n.d – 13,4)	0,80 (n.d – 49,8)	0,57 (n.d – 58,9)	0,18 (n.d – 1,40)	2,44 (n.d – 69,0)

a : Spengler et al. (2001), b : Vethaak et al. (2005), c : Tan et al. (2007), d : Jackson et Sutton (2008), e : Dargnat et al. (2009), f : Clara et al. (2010), g : Deblonde et al. (2011), h : Cases et al. (2011), i : Bergé (2012), j : Bergé et al. (2013a), n.d : non déterminé.

Une partie de ces études fournit des données sur les concentrations en entrée et en sortie des STEP, ce qui a permis de calculer les abattements pour les phtalates lorsque cela n'était pas déjà fait par les auteurs. Le Tableau 52 montre que, dans l'ensemble, les STEP permettent un fort abattement. Les concentrations moyennes en PAE en sortie sont inférieures à 1 µg/l, à l'exception du DEHP dont la concentration moyenne peut atteindre 3,87 µg/l dans les eaux traitées (Tableau 51). Deblonde et al. (2011) démontrent qu'en moyenne les STEP présentent de très bons abattements pour les PAE avec des valeurs comprises entre 90 % pour le DEHP et 97 % pour le DEP. Ces résultats sont représentatifs de ceux des autres études du Tableau 52. Par conséquent, les STEP permettent une forte diminution des PAE dans les eaux usées quels que soient les procédés employés comme traitements primaire et secondaire. Des différences sont toutefois observées en ce qui concerne les abattements dans les STEP australiennes pour le DEHP (Tan et al., 2007). En effet, trois des cinq stations étudiées ont des abattements inférieurs à 35 % et deux autres des abattements voisins de 83% alors que les concentrations moyennes en sortie sont similaires puisqu'elles sont comprises entre 0,2 et 0,6 µg/l (Tan et al., 2007). Les faibles abattements pourraient s'expliquer par de faibles concentrations dans les eaux brutes (entre 0,3 et 0,7 µg/l).

Tableau 52 : Abattement des PAE dans les stations d'épuration (en %)

Pays	DEP	DnBP	BBP	DEHP	Référence
Australie[a]	99	71 à 96	43 à 98	18 à 84	Tan et al. (2007)
USA[a]			90	91	Jackson et Sutton (2008)
France[b]	90 à 94	80 à 86	73 à 97	78	Dargnat et al. (2009)
France[a]	86	92	94	95	Bergé (2012)
Autriche[a]	96	55	66	97	Clara et al. (2010)
Monde[b]	97	96	93	90	Deblonde et al. (2011)

a : abattement calculé à partir des concentration en entrée et sortie de STEP, b : information fournie par les auteurs

Au-delà des abattements à l'échelle de la STEP, il est intéressant de connaître la contribution de chacun des traitements (primaire, secondaire) à ces abattements. D'après Dargnat et al. (2009), le traitement primaire permet de réaliser la majeure partie de l'abattement puisque les phtalates sont abattus entre 52,7 % pour le DEHP et 81,1 % pour le BBP. Le DEP et le DnBP sont abattus à 60 %. Lors de ses travaux sur l'utilisation de la décantation lamellaire comme traitement primaire, Bergé (2012) a observé des abattements très différents de Dargnat et al. (2009). En effet, pour Bergé (2012) les meilleurs abattements sont obtenus pour le DEHP (68,8%) suivi du BBP (61,5%), du DnBP (39,9 %), et enfin du DEP (13,8%). Pour Bergé (2012) l'abattement des PAE lors du traitement primaire est principalement dû à la décantation des MES. Par conséquent, le DEHP qui est le composé le plus présent dans la phase particulaire est le plus abattu alors qu'à l'opposé le DEP, faiblement lié à la phase particulaire, est moins abattu. Les PAE contenus dans la phase dissoute sont aussi abattus mais à un degré moindre (environ 15-20 % des PAE dissous) car une partie des matières colloïdales est décantée avec les MES (Bergé, 2012).

Au niveau du traitement secondaire, l'efficacité du traitement par boues activées ou par biofiltre pour les phtalates a été démontrée (Dargnat et al., 2009, Cases et al., 2011, Bergé, 2012, Gao et al., 2014). Le Tableau 53 détaille les abattements de ces études. Ces abattements sont donnés en % par rapport aux concentrations en entrée de traitement secondaire. Le DEP et le BBP sont les composés les mieux éliminés : entre 59 et 100 % pour le DEP, et entre 81 et 98 % pour le BBP. Le DnBP et le DEHP sont aussi abattus par le traitement secondaire mais les résultats sont moins homogènes que pour les autres phtalates ; les abattements varient de 31 à 87 % pour le DnBP et de moins de 40 % à 82 % pour le DEHP.

Cases et al. (2011) et Gao et al. (2014) se sont intéressés simultanément aux deux types de traitement secondaire : boues activées et biofiltration. Gao et al. (2014) ont montré, en comparant l'abattement des phtalates au sein de trois STEP chinoises, que le traitement avec les boues activées offrait des rendements supérieurs pour la somme des phtalates (environ 70 %) à ceux de la biofiltration (environ 30 %). Cependant, il est possible que les valeurs pour la biofiltration aient été sous-estimées. En effet, les températures relevées lors des prélèvements, de -10 °C pour les températures dans l'air et de 4 à 6°C dans les eaux en cours de traitement, étaient défavorables à l'activité des microorganismes et donc à leurs actions sur les PAE (Gao et al., 2014). Cases et al. (2011) ont comparé des boues activées et des bioréacteurs à membrane. Au sein d'une même station (Alicante en Espagne) qui utilise les boues activées comme traitement biologique, un pilote de bioréacteur à membrane a été mis en place. Les abattements moyens des phtalates de 70 % obtenus pour les boues activées étaient similaires à ceux de Gao et al. (2011). Cependant, une certaine divergence a été mise en évidence pour les bioréacteurs, Cases et al. (2011) ont obtenu des abattements moyens d'environ 80 %. La sous-estimation de l'abattement des PAE par bioréacteur par Gao et al. (2014) et les bons rendements épuratoires de Cases et al. (2011) ont été confirmés par

Bergé (2012). Ce dernier rapporte un abattement moyen pour les phtalates d'environ 70 %. Sur la base de ces trois études, il est possible de conclure que les deux traitements biologiques possèdent des rendements similaires compris entre 70 et 80 %.

Tableau 53 : Abattement des PAE au cours du traitement secondaire (en % par rapport à l'apport en entrée de traitement)

DEP	DnBP	BBP	DEHP	Référence
84	31	82	53	Dargnat et al. (2009)[a]
59 à 79	64 à 87	80 à 98	56 à 76	Cases et al. (2011)[b]
87	68	81	82	Bergé (2012)[b]
90 à 100	53 à 85		< 40	Gao et al. (2014)[b]

a : abattement calculé à partir des concentration en entrée et sortie de STEP, b : information fournie par les auteurs

Lors de leurs travaux sur l'efficacité des STEP, utilisant les boues activées comme traitement secondaire, Clara et al. (2010) ont pu définir pour les PAE la part de l'abattement due à la biotransformation et/ou à la biodégradation par rapport à celle de l'adsorption sur les boues. D'après leur étude, 50 % du BBP et 58 % du DnBP contenus dans les eaux brutes seraient abattus par biodégradation et/ou biotransformation alors que 40 % du BBP et 3 % du DnBP seraient adsorbés sur les boues. Concernant le DEHP, la contribution de la biodégradation serait plus faible et atteindrait uniquement 14 % d'abattement alors que 68 % du DEHP seraient abattus par adsorption sur les boues de STEP. Clara et al. (2010) ont comparé leurs résultats avec deux autres études : un rapport d'évaluation des risques de l'agence européenne des produits chimique (ECHA) et la publication de Fauser et al. (2003). L'étude européenne confirme les données de Clara et al. (2010) en démontrant une biodégradation de 15 % du DEHP en STEP alors que Fauser et al. (2003) ont démontré que la biodégradation et/ou biotransformation seraient responsables de 60 à 70 % de l'abattement contre seulement 20 à 35 % à l'adsorption sur les boues.

3.2.2. Devenir des alkylphénols en station d'épuration

Il existe plusieurs études traitant du devenir des AP en STEP (Spengler et al., 2001, Vethaak et al., 2005, Gonzáles et al., 2007, Tan et al., 2007, Jackson et Sutton, 2008, Bergé, 2012, Bergé et al., 2013a, Samaras et al., 2013). Les données de ces études sont détaillées dans le Tableau 54. L'OP est rarement étudié en entrée de station d'épuration. Pour le NP, les concentrations présentent des variabilités intra- et intersite avec des concentrations allant de 0, 2 µg/l jusqu'à 58 µg/l. Grâce aux données de González et al. (2007) et de Samaras et al. (2013), il est possible de comparer les valeurs entre le NP et les NPnEO. Là encore, les données sont différentes entre les deux études, Pour les eaux espagnoles, les concentrations en NP1EO et NP2EO sont plus importantes que celle du NP, allant jusqu'à 150 µg/l pour le NP1EO et 125 µg/l pour le NP2EO pour une valeur maximale de NP de 58 µg/L (González et al., 2007). Pour les eaux grecques, les concentrations en NP1EO et NP2EO sont plus faibles que celles en NP, avec des concentrations maximales de 4,26 µg/l pour le NP1EO et de 3,74 µg/l pour le NP2EO contre une valeur maximale de NP de 29,3 µg/L (Samaras et al., 2013). Du fait que les alkylphénols éthoxylates sont les précurseurs des alkylphénols, il est intéressant de suivre leurs concentrations dans les eaux usées. Concernant les concentrations des alkylphénols en entrée de station d'épuration, il est intéressant de se pencher plus en détail sur les travaux de Vogelsang et al. (2006). Ils ont quantifié les concentrations en NP dans 5 stations norvégiennes au cours de quatre campagnes menées entre 2002 et 2004 (deux campagnes par an). En comparant les concentrations de ces différentes campagnes, des différences significatives ont été mises en évidence. En 2002, les concentrations dans les eaux brutes étaient comprises entre 0,2 et 7 µg/l alors qu'en 2004, le NP n'a

pas pu être quantifié (< 0,001 µg/l). Vogelsang et al. (2006) expliquent que cette baisse de concentrations serait due aux restrictions sur l'usage du nonylphénol par les autorités norvégiennes en 2002. Une forte baisse a aussi été observée dans les eaux usées espagnoles par González et al. (2004) puisque d'après leurs travaux, la concentration en NP a diminué d'un facteur 10 en l'espace de 5 ans. D'après González et al. (2004), cette forte baisse pourrait s'expliquer parce que les tanneries et l'industrie textile ont arrêté d'utiliser les NPEO. Une tendance à la baisse des rejets des NPEO serait aussi visible dans les pays scandinaves, le Royaume-Uni, l'Allemagne et la Suisse (González et al., 2004). Ces études soulignent donc que les concentrations en NP peuvent être de bons indicateurs de l'évolution soit des usages, soit de l'évolution de la réglementation.

Tableau 54 : Concentrations en AP en station d'épuration (en µg/l)

	Pays	OP	OP1EO	OP2EO	NP	NP1EO	NP2EO
Eaux brutes	USA[f]				< 5		
	Australie[e]	0,05 – 0,35			0,38 – 5,32		
	Espagne[d]				17 – 58	20 – 150	10 – 125
	Grèce[j]				1,43 – 29,3	0,98 – 4,26	0,23 – 3,74
	Monde[i]				n.d - 430	n.d - 171	n.d - 345
	Norvège[c]				0,2 – 7,3		
Eaux prétraitées	Norvège[c]				0,2 – 1,2		
	France[h]	0,17 – 1,88			4,08 – 10,63		
Eaux décantées	Australie[e]	0,016 – 0,101			0,115 – 0,536		
	Espagne[g]	< 1 µg/l			0,1 – 4,3		
	Norvège[c]				0,1 – 4,0		
	France[h]	0,02 – 1,00			2,39 – 4,53		
Eaux nitrifées	Australie[e]	0,135 ± 0,048			0,479 ± 0,073		
Eaux dénitrifiées	Australie[e]	0,018 – 0,031			0,115 – 0,386		
Eaux traitées	Pays bas[b]	< 0,45 – 0,84			< 0,55 – 1,50		
	USA[f]				< 0,25		
	Australie[e]	0,005 – 0,024			0,056 – 0,335		
	Espagne[d]		3 – 8	8 – 39	< 2	11 – 53	6 – 29
	Allemagne[a]				n.d –2,3		n.d – 5,5
	Grèce[j]				0,18 – 0,68	0,06 – 0,43	0,004 – 0,51
	Norvège[c]				0,2 – 0,3		
	France[h]	<0,01 – 0,33			0,31 – 1,36		
	Monde[i]				n.d - 289	n.d - 279	n.d - 162

a : Spengler et al. (2001), b : Vethaak et al. (2005), c : Vogelsang et al. (2006), d : Gonzáles et al. (2007), e : Tan et al. (2007), f : Jackson et Sutton (2008), g : Cases et al. (2011), h : Bergé (2012), i : Bergé et al. (2012), j : Samaras et al. (2013), n.d : non déterminé.

Plus généralement les données du Tableau 55 soulignent la capacité des stations d'épuration à éliminer les AP puisque l'abattement est supérieur à 78 % pour NP et OP (Tan et al., 2007, Vega-Morales et al., 2010, Bergé, 2012, Samaras et al., 2013) lorsque celles-ci intègrent un prétraitement et des traitements primaire et secondaire. Toutefois, ces résultats ne sont pas extrapolables à toutes les STEP ; il est indispensable de connaître la configuration de ces dernières. En effet, une étude a été réalisée par Vogelsang et al. (2006) sur l'abattement du NP en fonction des traitements mis en œuvre dans cinq STEP. Sur ces cinq stations, une seule est équipée d'un prétraitement (dégrillage, dessablage et dégraissage), d'une décantation puis d'un traitement secondaire (boues activées et ajout de sulfate de fer). Trois stations sont équipées d'un prétraitement (dégrillage et dessablage) et d'un traitement primaire par décantation physico-chimique. Le procédé mis en place sur la dernière

station est uniquement composé d'un dessablage et d'une filtration à 0,35 mm. La station équipée uniquement d'un prétraitement présentait des rendements très faibles (entre 0 et 20 %), ce qui peut laisser présager que le prétraitement n'aurait qu'un très faible, voire aucun effet, sur l'élimination du NP. Pour les trois stations équipées d'un système de prétraitement couplé à un traitement primaire (coagulation puis décantation), les rendements étaient alors compris entre 50 et plus de 90 %. Le traitement primaire permettrait d'abattre au minimum la moitié de la charge en NP. Enfin, la dernière station qui possédait un prétraitement associé à des traitements primaire (décantation) et secondaire (boues activées) a obtenu des abattements supérieurs à 90 %, montrant ainsi l'importance du traitement secondaire dans l'élimination des alkylphénols. Les travaux de Bergé (2012) menés sur la station de Seine Centre ont confirmé ces résultats. Les abattements lors du traitement primaire étaient d'environ 50 % pour le NP et l'OP. L'importance du traitement secondaire a aussi été mise en évidence puisqu'entre 82 % (pour le NP) et 88 % (pour l'OP) des AP arrivant au niveau des biofiltres sont abattus. Ces abattements ne sont pas seulement obtenus pour les biofiltres. En effet, une tendance similaire a été observée pour des STEP intégrant des boues activées en traitement secondaire avec des rendements moyens de 99 % pour l'OP et de 70 % pour le NP par rapport aux concentrations en entrée de procédé (Cases et al., 2011).

Tableau 55 : Abattement des AP dans les stations d'épuration (en %)

Pays	OP	NP	NP1EO	NP2EO	Référence
Norvège[b]		0 à > 90			Vogelsang et al. (2006)
Australie[a]	77 à 98	85 à 99			Tan et al. (2007)
Espagne[b]	74	97			Cépedes et al. (2007)
		89			Vega-Morales et al. (2010)
France[b]	89	93			Bergé (2012)
Grèce[b]		78 à 91	83 à 92	90 à 93	Samaras et al. (2013)

a : abattement calculé à partir des concentration en entrée et sortie de STEP, b : information fournie par les auteurs

En plus du NP et de l'OP, Vega-Morales et al. (2010) se sont intéressés aux éthoxylates d'alkylphénols (NPnEO et OPnEO avec n compris entre 1 et 12) contenus dans les eaux usées espagnoles. Au cours des différentes étapes de traitement, une diminution des éthoxylates à longue chaîne (n compris entre 3 et 12) et une augmentation des concentrations de ceux à courtes chaînes (n=1) ont été mises en évidence. La diminution des fortes chaînes peux s'expliquer soit par une fixation des APnEO sur la matière organique suivie de leur décantation lors du traitement primaire, soit par une dégradation de ces derniers en APnEO avec des chaînes plus courtes expliquant ainsi l'augmentation des APnEO à courte chaîne (Vega-Morales et al., 2010). Gonzáles et al. (2007) ont réalisé une étude similaire sur des eaux de station d'épuration en Espagne. Sur cette station deux traitements secondaires ont été mis en place : boues activées conventionnelles et bioréacteur à membrane. Les résultats obtenus par Gonzáles et al. (2007) sont similaires à ceux de Vega-Morales et al. (2010), c'est-à-dire une diminution des APnEO avec n>3 d'environ 87 % (pour le traitement conventionnel) et jusqu'à 97 % (pour le bioréacteur à membrane). Cependant, contrairement à Vega-Morales et al. (2010), une baisse a aussi été obtenue pour le NP1EO (environ 46 %) et NP2EO (environ 54 %) pour le traitement avec les boues activées et pouvant aller jusqu'à 90 % avec le bioreacteur à membrane (Gonzáles et al., 2007). Samaras et al. (2013) obtiennent des abattements entre 78 et 91 % pour le NP et entre 83 et 93 % pour le NP1EO et le NP2EO. Petrovic et al. (2003) affirment que les abattements de l'ensemble des alkylphénols éthoxylates seraient encore plus importants et compris entre 90 et 99 % en prenant en compte uniquement les composés initiaux sans tenir compte des produits de

dégradation. Ce phénomène de dégradation des éthoxylates à chaîne longue en éthoxylates à chaîne plus courte voire en AP pourrait minimiser l'efficacité des stations d'épuration à abattre le NP et l'OP.

3.3.Dans les boues des stations d'épuration

Le devenir des alkylphénols et des phtalates n'a pas seulement été étudié dans les eaux en entrée et sortie des stations mais aussi dans les boues de STEP. Les teneurs ont été déterminées dans des boues brutes, c'est-à-dire juste après leur sortie des traitements primaire et secondaire mais aussi après les différents traitements appliqués aux boues (digestion, centrifugation, séchage thermiques…). Ces teneurs sont compilées dans les Tableau 56 et Tableau 57. Ces travaux nous permettent de connaître l'impact de ces traitements sur les teneurs dans les boues.

3.3.1. Devenir des phtalates dans les boues en station d'épuration

Çifci et al. (2013) ont étudié les phtalates dans les boues de trois stations d'épuration turques. Les stations, de tailles différentes (traitant entre 4 550m^3/j et 250 000m^3/j), recevaient des eaux usées provenant majoritairement des rejets de foyers domestiques. Lors de leurs travaux, ils ont pu définir les teneurs dans les boues de stations d'épuration et dans des boues en sortie de digesteurs. Il a été montré que 90 % du DEHP contenu dans les boues proviendrait des boues du traitement primaire et que 10 % proviendrait du traitement secondaire. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Marttinen et al. (2003), avec 82 % du DEHP provenant des boues primaires et 18 % des boues secondaires. En outre, en comparant les teneurs en entrée et en sortie de digesteur, Marttinen et al. (2003) et Çifci et al. (2013) ont démontré une dégradation du DEHP dans le digesteur. Les abattements étaient d'environ 27 % pour Çifci et al. (2013) et compris entre 43 et 61 % pour Marttinen et al. (2003). Dargnat et al. (2009) ont évalué les teneurs en PAE dans les boues de centrifugation provenant des traitements primaire et secondaire de Marne Aval. Après avoir été regroupées puis homogénéisées, ces boues subissent une étape de centrifugation. C'est donc sur des boues traitées et destinées à l'incinération que les analyses ont été réalisées. Les phtalates sont retrouvés à des teneurs assez faibles (entre 0,09 et 0,37 µg/g.ms en moyenne) à l'exception du DEHP qui a été quantifié à des teneurs moyennes de 72,1 µg/g.ms. Le séchage thermique a été étudié par Abad et al. (2005) sur 20 stations d'épuration espagnoles. Les résultats de cette étude ne démontrent pas de réels impacts du séchage thermique sur les boues car bien que certaines teneurs soient élevées atteignant jusqu'à 3514 µg/g.ms, la majeure partie (92,7 %) des teneurs étaient inférieures à 100 µg/g.ms et proches de celles des boues en entrée du sécheur. Gibson et al. (2007) ont aussi démontré que le traitement thermique n'avait pas d'impact lorsque le traitement dure moins de 10 jours. Cependant si le traitement se poursuit, les teneurs en DEHP, initialement de 43,4 µg/g.ms, diminuent jusqu'à atteindre 35,3 µg/g.ms au bout de 40 jours, soit une baisse de 19 %.

Tableau 56 : Teneurs en PAE dans les boues de station d'épuration (en µg/g.ms)

	Pays	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Boues brutes	Autriche[g]	n.d – 0,09	0,04 – 0,09	0,27 – 0,85	0,14 – 0,38	20,0 – 27,
	Australie[d]		0,008 – 0,039	0,013 – 0,149	0,011 – 0,026	2,2 – 9,9
	Chine[i]	0,19 – 0,92	0,13 – 0,89	0,54 – 1,94	n.d – 6,89	1,85 – 9,41
	Espagne[b]					2,0 – 258
	Angleterre[c]					43,4
Boues digérées	Espagne[e]					13 – 345
	Finlande[a]					91 – 179
	Turquie[h]	1,4 – 2,7	1,1 – 2,7	0,6 – 4,6	2,8 – 6,2	18 - 490
Boues centrifugées	France[f]	2,7 ± 2,3	0,36 ±0,24	0,09 ± 0,09	0,37 ± 0,20	72,1 ± 22,3
Boues séchées	Espagne[b]					1,5 – 3514
	Angleterre[c]					35,3

a : Marttinen et al. (2003), b : Abad et al. (2005), c : Gibson et al. (2007), d : Tan et al. (2007), e : Aparicio et al. (2009), f : Dargnat et al. (2009), g : Clara et al. (2010), h : Çifci et al. (2013), i : Gao et al. (2014)

3.3.2. Devenir des alkylphénols dans les boues en station d'épuration

Samaras et al. (2013) ont réalisé une étude sur l'impact des traitements sur les teneurs dans les boues en NP, NP1EO et NP2EO. Ces travaux montrent que les teneurs en NPnEO baissent durant la digestion du fait d'une dégradation des NPnEO en conditions anaérobiques. Au contraire les teneurs en NP ont tendance à augmenter au cours de ce traitement, probablement en raison de la dégradation des éthoxylates. Cette augmentation des teneurs en NP est également visible lors du traitement thermique des boues. En effet, les valeurs moyennes en NP sont plus importantes dans les boues traitées : 10,59 µg/g.ms pour les boues séchées contre 6,48 µg/g.ms pour les boues en entrée de traitement (Samaras et al., 2013). Cependant, sur les boues de quatre stations d'épuration franciliennes, Ghanem et al. (2007) ont observé des résultats opposés. Les boues étudiées provenaient de stations avec un équipement similaire : prétraitement (dégrillage et dessablage), décantation physico-chimique et traitement secondaire avec boues activées. Les boues étaient ensuite centrifugées puis chauffées à 120 °C. D'après Ghanem et al. (2007), ce traitement permettrait d'abaisser les teneurs dans les boues de 18 à 72 %. Cette baisse a été expliquée par une volatilisation partielle du NP dans les vapeurs d'eau (Ghanem et al., 2007).

Tableau 57 : Teneurs en AP dans les boues de station d'épuration (en µg/g.ms)

	Pays	OP	NP	NP1EO	NP2EO
Boues brutes	Australie[a]	0,006 – 0,037	0,02 – 0,429		
Boues digérées	Espagne[d]		<0,19 – 358	<0,75 – 288	
	Grèce[c]		<0,04 –0,45	1,01 – 41,3	
Boues centrifugées	France[a]		16,5 – 216,5		
	Grèce[e]		2,32 – 9,42	1,25 – 3,20	0,78 – 2,65
Boues séchées	France[a]		17,3 - 130		
	Grèce[e]		2,71 – 26,3	0,38 – 5,11	0,05 - 2,19

a : Ghanem et al. (2007), b : Tan et al. (2007), c : Stasinakis et al. (2008), d : Gonzales et al. (2010), e : Samaras et al. (2013)

Bilan

Le système d'assainissement a pour fonction la collecte, le transport et le traitement des eaux usées. Les deux premières fonctions sont assurées par le réseau d'assainissement. Ce réseau peut être divisé en trois niveaux : le premier, au niveau des communes, permet la collecte des eaux usées et des eaux de pluies quand le réseau est unitaire. Le second, de taille plus importante, permet le transport des eaux au niveau départemental. Pour finir, les émissaires, d'un diamètre compris entre 2 et 4 mètres,

permettent l'acheminement des eaux usées jusqu'aux stations d'épuration (STEP).
Les STEP) doivent quant à elles traiter les eaux usées afin de pouvoir les rejeter dans le milieu naturel en respectant les normes de qualité imposées par la réglementation. Afin d'être considérées comme conformes, les eaux usées sont caractérisées par sept paramètres : le pH, la température, les MES, la DCO et la DBO5, l'azote global et le phosphore total. Afin d'atteindre les objectifs de l'arrêté du 21 juillet 2015, les STEP peuvent être équipées d'un prétraitement, d'un traitement primaire et d'un traitement secondaire.
Concernant les alkylphénols (AP) et les phtalates (PAE), de nombreuses études ont montré la contamination des eaux usées en entrée de STEP de l'ordre de quelques µg/l pour les PAE et le nonylphénol (NP). L'octylphénol est plus faiblement présent dans les eaux usées avec des concentrations de l'ordre du dixième de µg/l. Cependant, bien que les STEP ne soient pas initialement dimensionnées pour abattre les micropolluants, leur efficacité a été démontrée.
Les traitements des eaux usées génèrent des sous-produits solides appelés « boues ». Ces boues brutes, provenant aussi bien des traitements primaire et secondaire, sont majoritairement constituées d'eaux (environ 97 %). Tout comme pour les eaux usées, des travaux ont montré la contamination des boues par les AP et les PAE. Les teneurs observées sont très variables d'un composé à l'autre mais dans l'ensemble, il est possible de regrouper les composés en deux groupes : le DEHP, d'une part, et les autres PAE et les AP, d'autre part. Alors que les teneurs dans les boues brutes en AP et PAE sont de quelques dixièmes de µg/g.ms, les teneurs en DEHP sont plus élevées (de l'ordre de quelques dizaines de µg/g.ms). D'après la littérature, les traitements ont une influence faible voire nulle sur les teneurs en AP et PAE. Cependant, seules quelques publications se sont intéressées à l'impact des traitements, et il serait intéressant de pouvoir réaliser des travaux complémentaires sur différentes filières de traitements de boues.

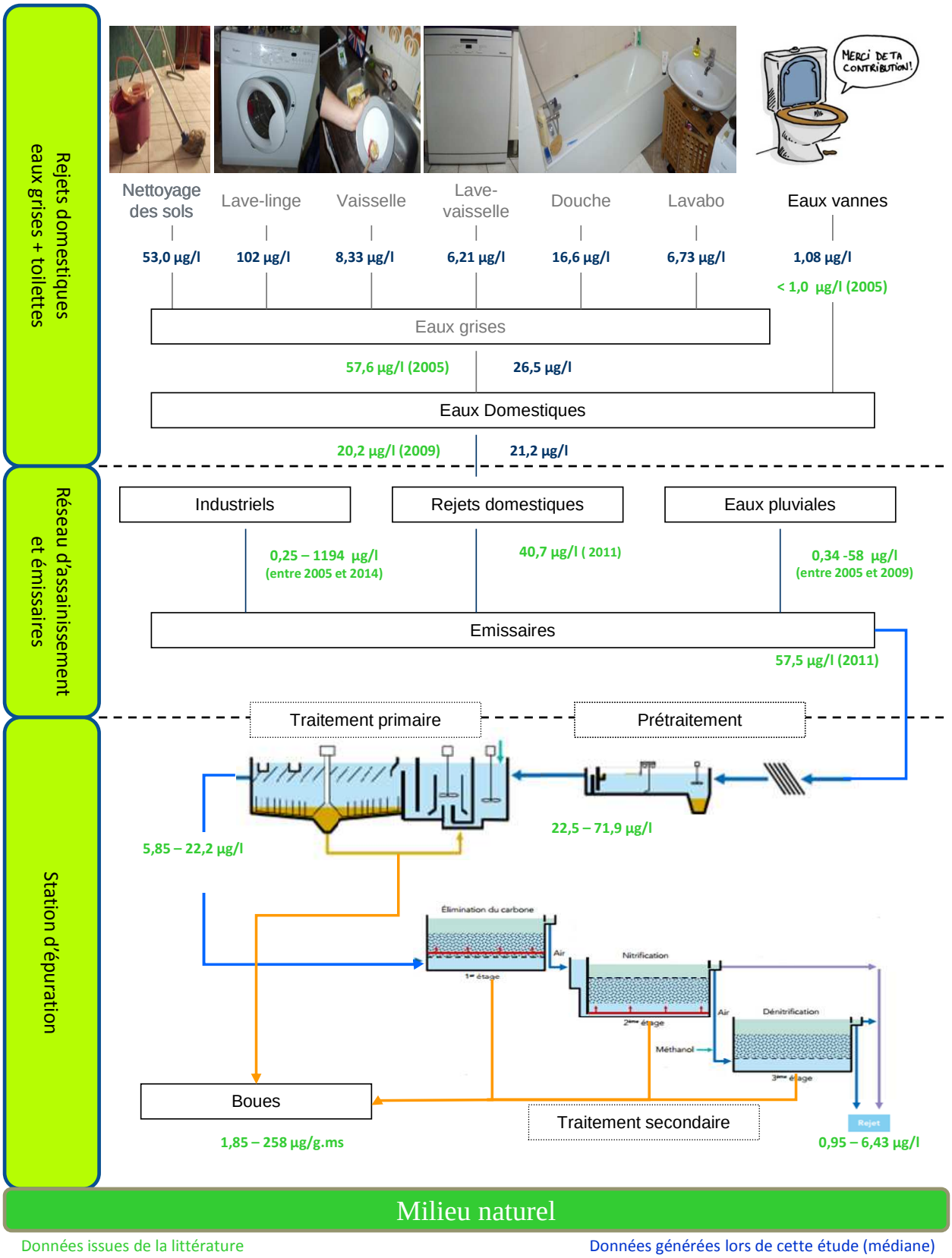


Figure 45 : Niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises à la station d'épuration

Chapitre 2 : Méthode d'analyses et sites d'échantillonnage

1. Méthodes analytiques

L'étude approfondie des alkylphénols et des phtalates dans le réseau d'assainissement puis dans les STEP nécessite l'analyse d'échantillons de natures différentes : eaux résiduaires, boues de réseau ou boues de STEP. Les eaux résiduaires sont composées d'une phase dissoute et de matières en suspension (phase particulaire). Pour connaître la répartition des composés recherchés entre ces deux phases, il a été nécessaire d'analyser les deux phases suivant deux protocoles analytiques différents. Par contre, la quantification des AP et des PAE dans les boues a été réalisée exclusivement sur matière sèche. Afin de quantifier les composés recherchés, il est indispensable de pouvoir utiliser des techniques analytiques fiables et précises, préalablement validées. Ce chapitre détaille les processus utilisés pour les eaux résiduaires et les boues.

1.1. Les eaux résiduaires

Deux types d'eaux ont été étudiés, les eaux provenant du réseau d'assainissement et les eaux de rejet des stations d'épuration. Le protocole analytique appliqué est le même que celui utilisé pour l'étude des eaux domestiques. C'est-à-dire que pour chaque échantillon, 150 ml d'eau sont passés au travers d'un filtre en microfibre de verre d'un diamètre de 110 mm et d'une porosité de 0,7 µm afin de pouvoir analyser séparément les composés présents dans la phase particulaire et dans la phase dissoute (Bergé, 2012). Le protocole d'extraction est schématisé Figure 46.

Analyses des composés présents dans la phase particulaire :

Le filtre contenant le dépôt de particules est congelé à -18°C pendant 48 h puis lyophilisé pendant 48 h à une température de -55°C et une pression d'environ 0,07 mbar. Le filtre est ensuite découpé, déposé dans un bécher contenant 20 ml d'acétate d'éthyle puis placé dans un bain à ultrason pendant 15 min. L'étape est répétée une deuxième fois avec de nouveau 20 ml d'acétate d'éthyle. Les 40 ml d'acétate d'éthyle sont ensuite purifiés par passage au travers d'une cartouche contenant 1 g d'oxyde d'aluminium puis évaporés sous courant d'azote jusqu'à obtenir un volume de 1 ml auxquels sont ajoutés 1 ml contenant les étalons internes concentrés à 200 µg/l (concentration finale en étalons internes de 100 µg/l). La solution finale est ensuite injectée en GC-MS.

Analyses des composés présents dans la phase dissoute :

Un volume de 100 ml du filtrat est passé au travers d'une cartouche SPE préalablement conditionnée avec 6 ml d'acétate d'éthyle puis 2 x 6 ml de méthanol. Une fois les 100 ml élués, les AP et les PAE sont récupérés dans 2 ml d'acétate d'éthyle contenant les étalons internes concentrés à 100 µg/l. L'éluat est ensuite purifié au travers d'une cartouche de 1 g d'oxyde d'aluminium puis injecté en GC-MS.

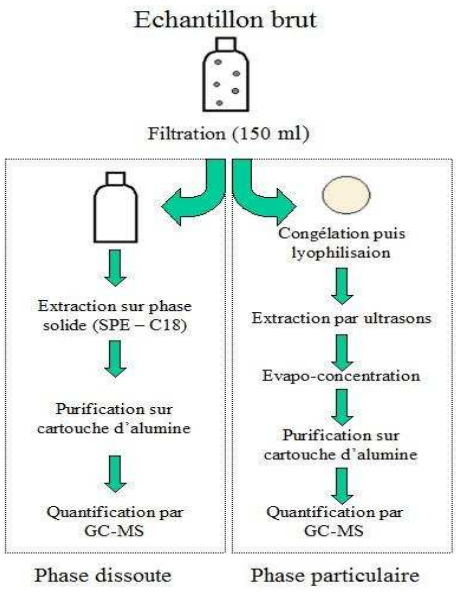


Figure 46 : Protocole d'extraction des AP et des PAE en matrice aqueuse

1.2.Développement de l'extraction des AP et des PAE dans les boues

Contrairement aux analyses des micro-polluants dans les eaux résiduaires, l'analyse des alkylphénols et des phtalates n'avait encore jamais été réalisée dans les boues au sein du LCPP. Il a donc été indispensable de développer cette analyse au sein du laboratoire. L'examen des normes publiées en mars 2012 pour l'analyse des alkylphénols (XP CEN/TS 16182[28]) et des phtalates (XP CEN/TS 16183[29]) dans les boues a mis en évidence l'existence de certaines différences concernant l'analyse d'une de ces deux familles, notamment au niveau du choix du solvant d'extraction. Par conséquent, une étude bibliographique a été entreprise pour optimiser notre protocole. Ce sont en tout 38 références qui ont été utilisées.

1.2.1.Pré-traitement

Malgré les différences observées en nombreux points du processus, les deux normes (XP CEN/TS 16182 et XP CEN/TS 16183) traitant de l'analyse des alkylphénols et des phtalates dans les matrices solides préconisent la congélation puis la lyophilisation des boues. Cette étape est reprise dans la majorité des publications comme Chen et Bester (2009), Aparicio et al. (2006) ou Petrovic et al. (2001). Cependant, d'autres méthodes de prétraitement peuvent être préconisées comme Gatidou et al. (2007) qui préfèrent traiter l'échantillon de boues comme une eau fortement chargée en MES et la font passer au travers de filtres de type GF/F en microfibres de verre, d'une porosité de 0,7 µm, avant séchage à 60°C ou comme Bago et al. (2005) qui assèchent les boues en les mélangeant avec du sodium de sulfate anhydre. Certaines publications (Chang et al., 2005, Pakou et al., 2009, Sanchez-Prado et al.,2010) sont plus floues sur le procédé de prétraitement utilisé en se concentrant majoritairement sur la méthode d'extraction. Dans le cadre de cette étude, le choix a été de rester le plus proche possible de l'extraction de la phase particulaire des échantillons liquides. Par

[28] XP CEN/TS 16182 : Boues, biodéchets traités et sols. Détermination des nonylphénols et nonylphénol-mono- et di-éthoxylates par chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse (GC-MS). Mars 2012

[29] XP CEN/TS 16183 : Boues, biodéchets traités et sols. Détermination de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse (GC-MS). Mars 2012

conséquent, les échantillons de boues sont stockés pendant 72 h à - 18 °C avant d'être lyophilisés pendant 72 h à une pression d'environ 0,07 mbar et une température de -55°C. Les échantillons sont ensuite homogénéisés manuellement. Pour chaque boue, la prise d'essai pour l'extraction sera de 1 g de matières sèches.

1.2.2. Choix de la technique d'extraction

Concernant les techniques d'extraction, il y a autant de choix que pour les méthodes de prétraitement des échantillons. Les cinq techniques pouvant être employées d'après la littérature sont détaillées dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Techniques utilisées pour l'extraction des AP et des PAE

Technique d'extraction	Temps d'extraction (min)	Volume de solvant (ml/g.ms)	Composés extraits	Références
Agitation	120	10	AP	Norme XP CEN/TS 16182, 2012
	120	10	NP	De Weert et al., 2010
	30	80	PAE	Norme XP CEN/TS 16183, 2012
	120	225		Chang et al., 2007
Liquide sous pression (ou ASE)	12	9	AP	Jiménez-Díaz, 2010
Micro-ondes	15	100	DEHP - NP	Pakou et al., 2009
	10	5	AP	Vega-Morales et al., 2011
	34	67		Sanchez-Prado et al., 2010
Soxhlet	840		NP	Shao et al., 2003
	960		NP	Pryor et al., 2002
	1440	150	NP, PAE	Gibson et al., 2005
				Gibson et al., 2007
	45	50	PAE	Sablayrolles et al., 2005
	360	20		Bagó et al., 2005
		50	DEHP	Cheng et al., 2008
		6		Chen et Bester, 2009
Ultrasons	120	20		Blanchard et al., 2009
	15	50	PAE	Chen et al., 2005
	30	2,25		Lega et al., 1997
			DEHP	Marttinen et al., 2004
	30	20		Pham et al., 2011
	15	10	DEHP - NP	Aparicio et al., 2007
	30			Gatidou et al., 2007
	30	5	NP	Nie et al., 2009
	30	200		Samaras et al., 2013
	20	10	AP	Petrovic et al., 2001
	60	10		Yu et Wu, 2012

La Figure 47 synthétise les fréquences auxquelles les techniques sont citées dans la bibliographie. L'extraction par ultrasons, technique utilisée par Marttinen et al. (2004) ou encore Lega et al. (1997), est présente dans environ 50 % des cas pour l'analyse des AP et des PAE dans les matrices solides. Vient ensuite l'extraction par Soxhlet (Shao et al., 2003 ; Pryor et al., 2002) avec environ 25 %, puis l'agitation manuelle (De Weert et al., 2010 ; Chang et al., 2007) qui est recommandée par les normes XP CEN/TS 16183 et XP CEN/TS 16182 (normes européennes), et enfin l'extraction par micro-ondes (Pakou et al.,2009 ; Vega-Morales et al., 2011).

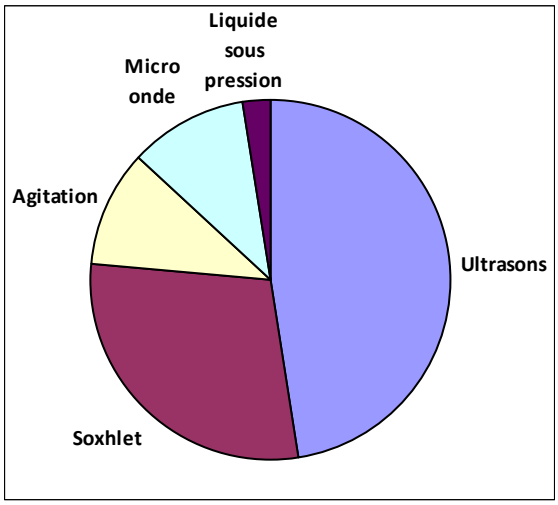


Figure 47 : Répartition des fréquences d'apparition des techniques d'extraction des AP et des PAE dans la bibliographie

Trois méthodes d'extraction (Soxhlet, reflux et ultrasons) ont été comparées par Blanchard et al. (2009). Ils ont conclu que les ultrasons représentait le meilleur compromis en termes de rendement, de coût et de mise en œuvre. Afin de confirmer ces dires, le temps d'analyse ainsi que le volume de solvant utilisé pour l'extraction ont été étudiés pour chacune des techniques. En analysant les résultats du Tableau 59, nous constatons que la technique d'extraction consommant le plus de solvant et de temps est le soxhlet suivie de l'agitation manuelle. A l'opposé, la méthode d'extraction par ultrasons nécessite un temps et une quantité de solvant bien plus faible que les autres méthodes, à l'exception de l'extraction par liquide sous pression, ou ASE (Accelerated solvent extraction). Cette technique utilise l'effet combiné d'une température élevée et de la pression pour augmenter l'efficacité du processus d'extraction ; Jiménez-Díaz et al. (2010) utilisaient une température et une pression allant jusqu'à 70°C à 6900 kPa. Cependant, l'extraction par ultrasons est plus simple à mettre en place que l'extraction par liquide sous pression. Par conséquent, l'analyse des AP et des PAE au sein des boues de réseau d'assainissement ou de station d'épuration a été réalisée par extraction dans un bain à ultrason. Pour rester en accord avec les analyses de la phase particulaire des matrices aqueuses, l'extraction sera réalisée deux fois avec 20 ml d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol (90/10, v/v) soit 40 ml pour 1 g de matières sèches. Le choix de ce solvant sera détaillé plus loin.

Tableau 59 : Comparaison des techniques d'extraction en fonction du temps nécessaire et du volume de solvant utilisé

Techniques	Temps moyen d'extraction (min)	Volume moyen de solvant (ml/g de MS)
Agitation	98	70
Liquide sous pression (ou ASE)	12	9
Micro-onde	21	69
Soxhlet	930	102
Ultrasons	38	36

Il est intéressant de noter que la majorité des équipes se servant des ultrasons pour l'extraction des AP et des PAE dans les matrices solides utilisait une étape de centrifugation entre l'extraction et la purification (Nie et al., 2009 ; Tham et al., 2011). Afin de mieux séparer la phase solide des boues du solvant servant à récupérer les composés recherchés, il a été décidé d'ajouter cette étape de centrifugation pendant 15 minutes à 4000 tour/min. Concernant l'étape de purification, certains

laboratoires avaient recours à l'utilisation du Florisil© (Blanchard et al., 2009) alors que d'autres utilisaient l'oxyde d'aluminium (Normes XP CEN/TS 16182 et 16183, Marttinen et al., 2004). L'oxyde d'aluminium fournissant de bons résultats pour l'analyse des matrices aqueuses, aussi bien pour la phase dissoute que pour la phase particulaire, a été retenu.

1.2.3. Choix du solvant

La dernière étape du développement de la méthode a été le choix du solvant d'extraction. D'après la littérature, cinq solvants étaient envisageables : l'acétate d'éthyle (solvant utilisé pour la phase particulaire), l'acétone, le dichlorométhane, l'hexane et le méthanol (cf. Tableau 60).

Tableau 60 : Solvants utilisés pour l'extraction des AP et des PAE dans la littérature

Solvants	Mélange	Composés extraits	Références
Acétate d'éthyle	Non	NP	Pryor et al., 2002
		DEHP	Chen et Bester, 2009
		PAE	Norme XP CEN/TS 16183, 2012
Acétone	Acétone/méthanol (1/1, v/v)	NP	Nie et al., 2009
	Acétone – hexane (1/1, v/v)	AP	Sanchez-Prado et al., 2010
			Norme XP CEN/TS 16182, 2012
		NP, PAE	Gibson et al., 2005
			Gibson et al., 2007
Dichlorométhane	Non	NP	Chang et al., 2005
		PAE	Blanchard et al., 2009
			Marttinen et al., 2004
		DEHP	Bagó et al., 2005
			Pham et al., 2011
	Dichlorométhane – Diethylether	PAE	Lega et al., 1997
	Dichlorométhane – hexane (1/1, v/v)	NP	De Weert et al., 2010
		DEHP	Cheng et al., 2008
	Dichlorométhane – méthanol (7/3, v/v)	AP	Petrovic et al., 2001
	Dichlorométhane – méthanol (1/1, v/v)	NP	Shao et al., 2003
Hexane	Non	DEHP	Aparicio et al., 2007
		PAE	Sablayrolles et al., 2005
			Chang et al., 2007
	Acétone – hexane (1/1, v/v)	AP	Sanchez-Prado et al., 2010
			Norme XP CEN/TS 16182, 2012
		NP, PAE	Gibson et al., 2005
			Gibson et al., 2007
	Dichlorométhane – hexane (1/1, v/v)	NP	De Weert et al., 2010
		DEHP	Cheng et al., 2008
Méthanol	Non	AP	Jiménez-Díaz, 2010
			Vega-Morales et al., 2011
			Yu et Wu, 2012
		DEHP - NP	Pakou et al., 2009
	Méthanol - acétone (1/1, v/v)	NP	Nie et al., 2009
	Dichlorométhane – méthanol (7/3, v/v)	AP	Petrovic et al., 2001
	Dichlorométhane – méthanol (1/1, v/v)	NP	Shao et al., 2003

Afin de choisir le solvant qui permettrait d'obtenir le meilleur taux d'extraction, les cinq ont été testés expérimentalement. Puisqu'il n'existe pas de matériau de référence pour l'analyse des AP et des PAE dans les boues, ces extractions ont été réalisées sur une boue de réseau d'assainissement fournie par la SEVESC. Cette boue a été prétraitée en la congelant pendant 72 h à -18°C, puis en la lyophilisant pendant 72 h et enfin en l'homogénéisant par broyage manuel. Les extractions ont été réalisées sur cette boue en suivant le protocole défini dans la partie 1.2.2 c'est-à-dire que 1 g de

matières sèches a été placé dans un tube de centrifugation rempli avec 20 ml du solvant à étudier dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Le tube a ensuite été centrifugé à 4000 tr/min pendant 15 min. Le surnageant a été purifié par élution sur une cartouche contenant 1 g d'alumine alors que le dépôt est à son tour remis en contact avec 20 ml de solvant dans un bain à ultrasons. Cette fraction de solvant était à son tour centrifugée, purifiée puis analysée en GC-MS. Cette manipulation a été réalisée quatre fois pour chacun des solvants (soit en tout 20 extractions).

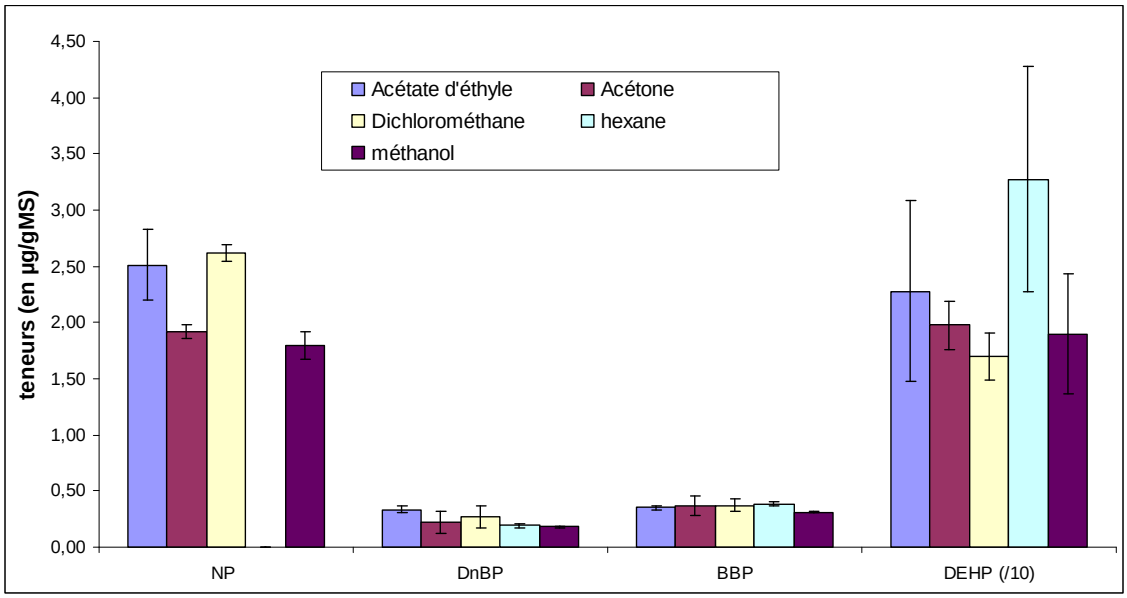


Figure 48 : Teneurs des AP et des PAE dans les boues de réseau d'assainissement (en µg/g.ms)

Les résultats moyens obtenus, visibles dans la Figure 48, montrent qu'aucun alkylphénol n'a été extrait en utilisant l'hexane. Ce solvant ne sera donc pas retenu pour l'extraction des AP et des PAE. Les quatre autres solvants présentent des capacités d'extraction différentes pour le NP et les PAE mais sont dans l'ensemble similaires. Concernant le NP, l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane permettent d'obtenir les teneurs les plus élevées (2,51 µg/g.ms pour l'acétate d'éthyle et 2,62 µg/g.ms pour le dichlorométhane) alors que les teneurs obtenues avec l'acétone (1,92 µg/g.ms) et le méthanol (1,80 µg/g.ms) sont plus faibles. Les résultats sont similaires pour le DnBP avec des teneurs plus élevées lorsque les solvants sont l'acétate d'éthyle (0,34 µg/g.ms) et le dichlorométhane (0,27 µg/g.ms). Des teneurs plus faibles ont été observées lorsque l'on utilise l'acétone (0,23 µg/g.ms) ou le méthanol (0,18 µg/g.ms), même si la différence entre dichlorométhane et acétone est moins nette que pour le NP. Pour le DEHP, l'acétate d'éthyle offre une fois de plus les teneurs les plus élevées (22,8 µg/g.ms) alors que le rendement le plus faible est obtenu pour le dichlorométhane (17,0 µg/g.ms). Les deux autres solvants extraient des teneurs similaires (environ 19 µg/g.ms). Le dernier composé extrait, le BBP, présente des valeurs quasiment identiques pour les quatre solvants comprises entre 0,31 µg/g.ms, pour le méthanol, et 0,37 µg/g.ms pour l'acétone et le dichlorométhane.

Bien que certains solvants (acétate d'éthyle et dichlorométhane) semblent donner de meilleurs rendements d'extraction, d'autres essais sont indispensables afin de déterminer lequel des ces deux solvants sera retenu. Une deuxième série d'extractions a été lancée. Il a été décidé d'étudier le dichlorométhane qui est le solvant (avec l'hexane exclu lors de l'étude des alkylphénols) le plus utilisé dans la littérature (dans environ 26 % des études), et l'acétate d'éthyle qui est le solvant utilisé pour l'extraction des AP et des PAE dans les matrices aqueuses. Les fréquences d'utilisation dans la

littérature des différents solvants sont fournies dans le Tableau 61. Cependant, en plus des solvants purs, deux mélanges ont aussi été étudiés : un mélange d'acétate d'éthyle et de méthanol (50/50, v/v) et un mélange de dichlorométhane et de méthanol (50/50, v/v). Le fait de rajouter du méthanol avec le solvant d'extraction peut augmenter la mouillabilité des boues et donc permettre une meilleure extraction. Tout comme l'étude précédente, 1 g de boue lyophilisée a été mis en contact avec 2 x 20 ml de solvant puis centrifugé et purifié sur alumine. Tout comme pour la première série, quatre répétitions ont été réalisées pour chacun des solvants. Les moyennes des teneurs sont présentées dans la Figure 49. En étudiant les teneurs pour le NP, les différences entre les quatre solvants sont très faibles. L'acétate d'éthyle permet de nouveau d'obtenir des teneurs plus importantes qu'avec le dichlorométhane (1,72 µg/g.ms contre 1,55 µg/g.ms), toutefois, la valeur moyenne la plus importante est retrouvée pour le mélange dichlorométhane-méthanol (1,74 µg/g.ms). Cependant avec des coefficients de variations (CV) allant de 5 % (mélange acétate d'éthyle-méthanol) à 25 % (dichlorométhane-méthanol), les résultats sont comparables pour les quatre solutions d'extraction. Les résultats obtenus pour ce composé (NP) ne permettent donc pas de choisir entre ces différents solvants. Concernant le BBP et le DnBP, de faibles variations sont observées : le DnBP serait mieux extrait par l'acétate d'éthyle et le mélange dichlorométhane-méthanol alors que le BBP est mieux extrait par les solvants purs. Cependant tout comme pour le NP, ces écarts ne sont pas significatifs au regard des CV qui atteignent 177 % pour le BBP extrait avec l'acétate d'éthyle. Ces fortes variations peuvent s'expliquer par le fait que les concentrations obtenues dans les extraits sont très proches de la limite de quantification instrumentale (5 µg/l).

Tableau 61 : Fréquence d'utilisation des solvants dans la littérature (en %)

Solvant	Pour les alkylphénols	Pour les phtalates
Acétate d'éthyle	4	8
Acétone	19	13
Dichlorométhane	15	38
Ether di-éthylique	0	4
Hexane	23	29
Méthanol	38	8

Les plus grosses variations entre les différents solvants sont principalement visibles pour le DEHP. En effet, le dichlorométhane pur semble avoir des rendements d'extraction supérieurs aux mélanges de solvants, atteignant des teneurs moyennes de 58,2 µg/g alors que les teneurs obtenues par les autres solvants n'excèdent pas 43,9 µg/g. Concernant les CV de l'extraction du DEHP, ils sont proches de ceux de l'extraction du NP avec des valeurs variant de 9 % (acétate d'éthyle) jusqu'à 45 % pour le mélange acétate d'éthyle – méthanol. Cependant, le méthanol était en théorie utilisé pour augmenter la mouillabilité des boues. Il est donc possible que ces mélanges (50/50, v/v) aient augmenté la mouillabilité mais aussi diminué l'efficacité du dichlorométhane. Une dernière série d'essais est donc nécessaire pour définir la meilleure stratégie pour l'extraction.

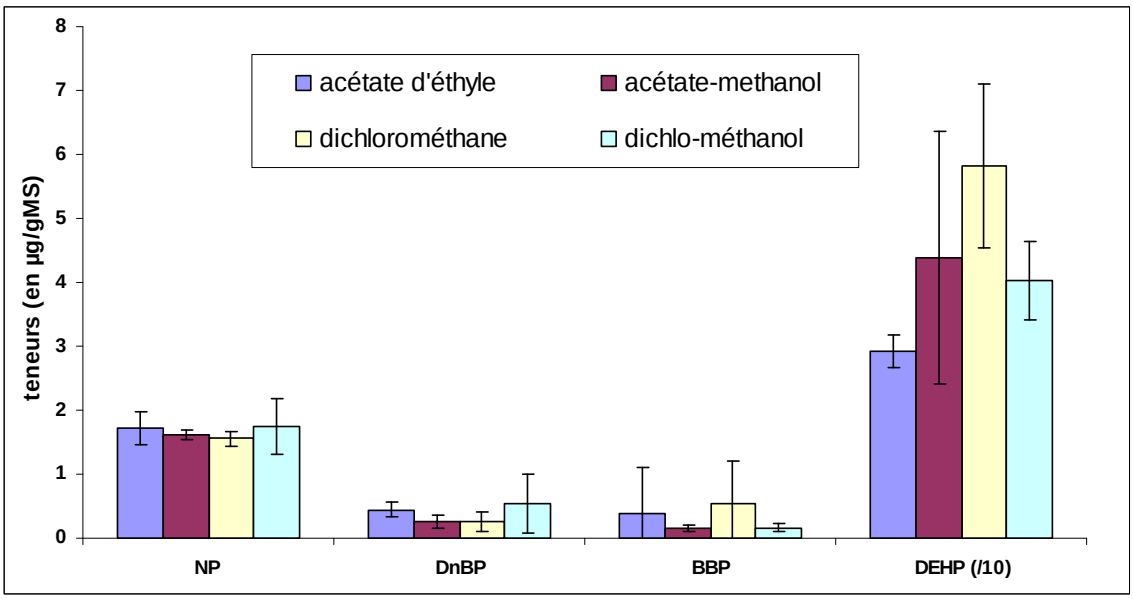


Figure 49 : Teneurs en AP et PAE dans les boues en fonction de quatre solutions d'extraction

Afin d'évaluer l'importance du pourcentage de méthanol à ajouter dans la solution d'extraction et donc de définir le mélange qui permettrait d'obtenir les meilleurs rendements d'extraction, une série de tests complémentaires a été réalisée. Des extractions ont été réalisées avec six solutions de dichlorométhane/méthanol (de 0 jusqu'à 25 % de méthanol en volume). Chacune de ces extractions a été réalisée en double (soit 12 analyses en tout) et les moyennes des teneurs obtenues, exprimées en µg/g.ms, sont présentées dans la Figure 50. Contrairement à l'étude précédente, des différences de capacités d'extraction entre les différentes solutions sont visibles pour le NP. En effet, nous constatons que le dichlorométhane pur permet d'obtenir les teneurs minimales avec une moyenne de 1 µg/g.ms (teneurs similaires aux tests précédents) alors que le mélange avec 10 % de méthanol conduit à des valeurs proches de 2 µg/g.ms. Ce mélange est aussi l'un des mélanges avec les meilleurs rendements d'extraction pour les phtalates notamment pour le DEHP. Pour le DnBP, les teneurs les plus élevées sont obtenues pour le mélange avec 20 % de méthanol, cependant le mélange à 10 % donne des résultats plus faibles mais relativement proches. Pour le BBP, les teneurs obtenues sont approximativement les mêmes pour les six mélanges et ne permettent pas de sélectionner l'une ou l'autre des solutions. En conclusion, aucune solution ne permet d'obtenir la concentration maximale pour tous les composés. Cependant, le mélange dichlorométhane-méthanol (90/10, v/v) semble être un bon compromis pour les quatre composés extraits.

Bien que les résultats obtenus avec ce mélange soient intéressants, l'OP et le DEP n'ont jamais été quantifiés. Afin de pouvoir quantifier ces polluants à des teneurs plus faibles, une étape de concentration a été ajoutée entre la purification et l'injection. Cette étape, réalisée par évaporation sous courant d'azote, permet de diminuer le volume de 40 ml jusqu'à un volume de 1 ml (tout comme pour les échantillons des matrices aqueuses). Ensuite, 1 ml de dichlorométhane contenant les étalons internes concentrés à 200 µg/l est ajouté, ce qui conduit à un volume final de 2 ml. L'étape d'évaporation permet donc de concentrer par un facteur 20 les composés extraits. L'étape d'évapo-concentration a permis de mieux quantifier le DnBP et le BBP qui avaient des concentrations proches de la LQ instrumentale lors des premiers essais mais surtout de quantifier l'OP et le DEP qui dont les teneurs étaient trop faibles dans les boues pour être quantifiés.

Suite à nos essais, il a été décidé d'utiliser la technique des ultrasons avec un mélange de dichlorométhane/méthanol (90/10, V/V) pour l'extraction des AP et des PAE dans les boues. Le solvant ayant permis l'extraction est ensuite centrifugé, purifié et évaporé sous courant d'azote avant l'injection en GC-MS.

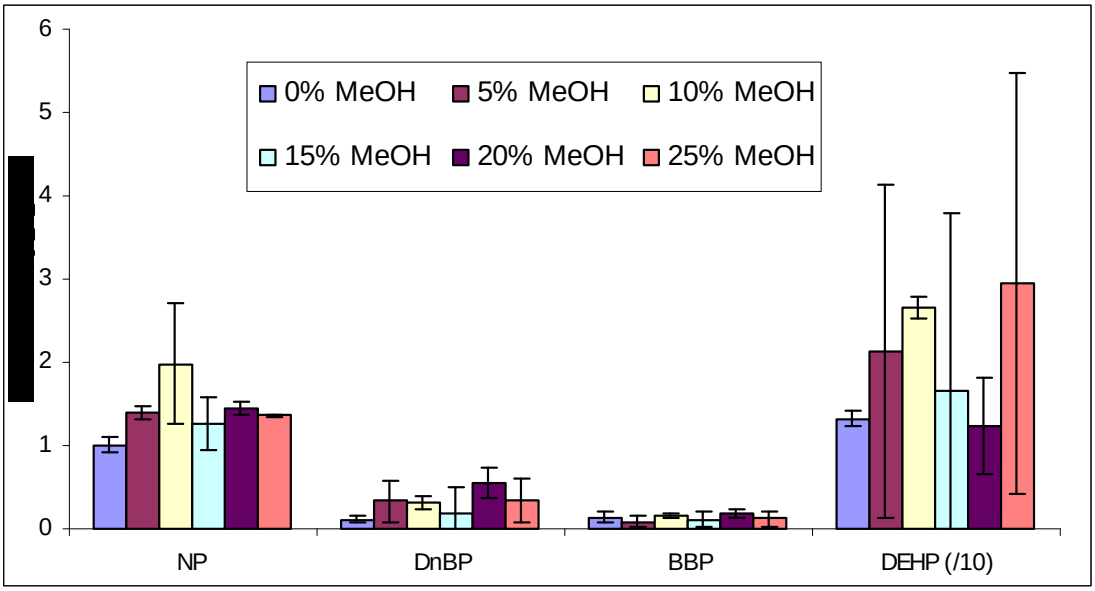


Figure 50 : Teneurs en AP et PAE en fonction du pourcentage de méthanol dans la solution d'extraction

1.3.Performances analytiques

Une fois la méthode déterminée, il était indispensable d'en définir ses performances analytiques. Pour ce faire, quatre paramètres ont été étudiés :

- Le domaine de linéarité ;
- La limite de quantification ;
- Le rendement d'extraction ;
- Les incertitudes.

1.3.1.Domaine de linéarité et limite de quantification

Puisque la solution d'extraction n'est pas la même que celle utilisée pour les matrices aqueuses, il est nécessaire de vérifier le domaine de linéarité. Pour ce faire, des gammes d'étalonnage avec les mêmes concentrations que les gammes dans l'acétate d'éthyle ont été injectées : 5, 10, 25, 50, 75 et 100 µg/l pour la gamme basse et 100, 200, 300, 400 et 500 µg/l pour la gamme haute. Les analyses ont montré qu'en utilisant le même programme au niveau de la GC/MS que pour les solutions réalisées dans de l'acétate d'éthyle et pour celles réalisées dans du dichlorométhane, les composés présentaient logiquement des temps de rétention et des réponses similaires. De surcroît, des coefficients de régression (r^2) supérieurs à 0.99 ont été obtenus pour les deux alkylphénols et les quatre phtalates.

Contrairement aux matrices aqueuses, il est impossible de définir la limite de quantification « méthode » pour les échantillons de boues car tous les échantillons sont fortement contaminés en alkylphénols et en phtalates (*cf.* développement de méthode). L'une des solutions possibles aurait

été de diluer les échantillons avec du sable de Fontainebleau, matériel de référence cité dans de nombreuses publications (Buch et al., 2003, Martins et Guiné, 2003, El Mrabet, 2008, Olette et al., 2008, Usman et al, 2012) pour la validation de méthodes pour les sols, ou directement de doper ces sables en AP et en PAE. L'inconvénient de cette méthode est que le sable de Fontainebleau n'a pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les boues de réseau d'assainissement ou de station d'épuration. En effet, sa teneur en carbone organique n'est pas comparable à celle d'une boue. Par conséquent, les interactions avec les polluants et donc leur comportement lors de l'extraction seraient différents. Il a donc été décidé de tenir compte exclusivement de la LQ instrumentale. La LQ instrumentale est choisie comme étant la plus faible valeur de la gamme d'étalonnage, c'est-à-dire 5 µg/l.

1.3.2. Rendement d'extraction

Afin de définir les rendements d'extraction, la méthode la plus évidente est de travailler à partir de matériaux de référence. Or, il n'a pas été possible de trouver un tel matériau pendant ces travaux de thèse. Il a donc été nécessaire de trouver une alternative pour déterminer les rendements. Le choix s'est porté sur la méthode des ajouts dosés. Notre approche s'est déroulée en deux étapes. Premièrement, les concentrations théoriques en AP et PAE, servant de référence, ont été déterminées sur une boue de station d'épuration. Les teneurs obtenues sont données dans le Tableau 62. Dans un deuxième temps, 100 ml de ces mêmes boues ont été dopés avec un millilitre de solution de méthanol contenant des AP et PAE à des concentrations connues, afin d'obtenir de nouvelles teneurs dans les boues sèches (après lyophilisation), en µg/g.ms, comprises entre des valeurs de 1,5 à 3 fois plus élevées que les teneurs mesurées en AP et PAE dans les boues brutes. Les valeurs théoriques qui devraient être obtenues si les rendements d'extraction étaient de 100 % sont détaillées dans le Tableau 62.

Tableau 62 : Teneurs en AP et PAE dans les boues brutes et teneurs théoriques dans les boues dopées (en µg/g.ms)

Boues	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Brutes	0,03	0,82	0,02	0,18	0,26	16,6
Dopées x 1,5	0,05	1,58	0,06	0,28	0,32	32,8
Dopées x 2	0,06	1,98	0,08	0,33	0,35	41,4
Dopées x 3	0,09	3,47	0,17	0,51	0,47	73,5

Ces boues dopées ont été placées à l'obscurité et à 4 °C pendant 24 h. Ensuite, elles ont suivi le protocole défini précédemment. Pour chacune des boues, les extractions ont été réalisées 5 fois. Des rendements moyens ont été calculés d'après la formule ci-dessous :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times \frac{[\text{Boues dopées}]_i - [\text{boues brutes}]}{[\text{Dopage}]_i}$$

i correspondant à la valeur de dopage, prenant les valeurs de 1,5 à 3

L'examen des rendements moyens obtenus pour chaque composé, montre que seul l'OP semble faiblement extrait puisque seulement 23 % des ajouts ont été récupérés. Pour les autres composés, le NP est le composé le moins bien extrait par le protocole mis en place au sein du LCPP avec environ 60 % de récupération. Les PAE sont donc les composés les mieux extraits. Avec des rendements moyens de 70 % pour le DnBP, 80 % du DEP et autour des 100 % pour le BBP et le DEHP.

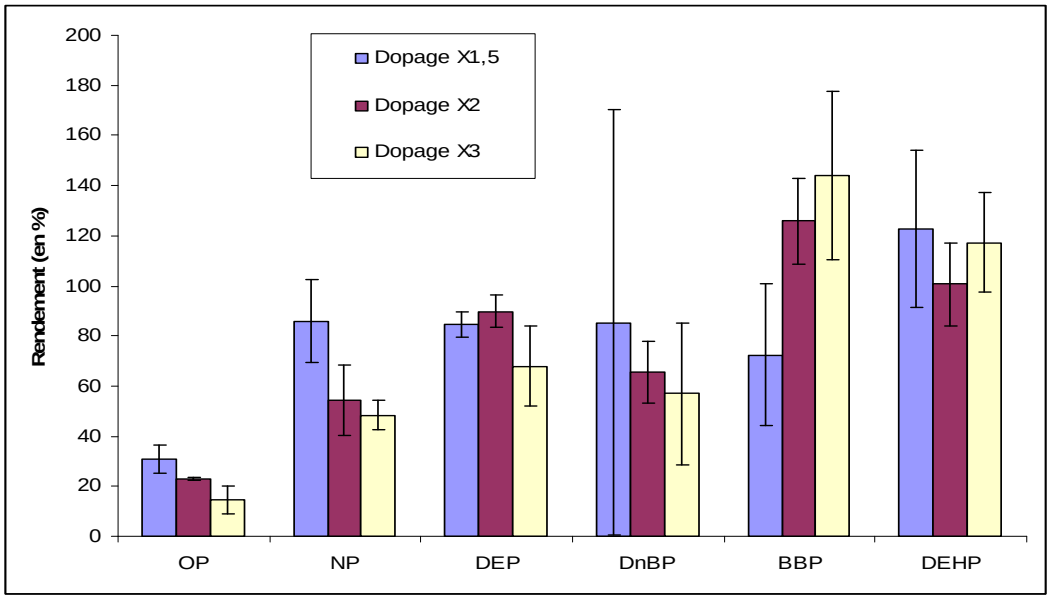


Figure 51 : Rendements d'extraction pour les alkylphénols et les phtalates (en %)

Le protocole défini au cours de cette étude permet d'obtenir des bons rendements d'extraction. Cependant, l'utilisation des ajouts dosés pour la définition des rendements peut amener à surestimer les rendements d'extraction si les polluants n'ont pas le temps de s'absorber sur les boues. Si le rendement d'extraction est fonction du temps de contact avec la matrice, les rendements vont décroître jusqu'à atteindre un plateau comme le montre la Figure 52. Lorsqu'une décroissance est observée, il est possible de l'expliquer par une dégradation des phtalates. Cependant dans le cadre de cette étude, c'est-à-dire sans analyse des métabolites, il est impossible de dire si cela s'est produit. Cependant comme les boues ont été stockées à l'obscurité et à des températures inférieures à 4°C, il est possible de supposer que l'activité microbiologique était réduite voire inexistante.

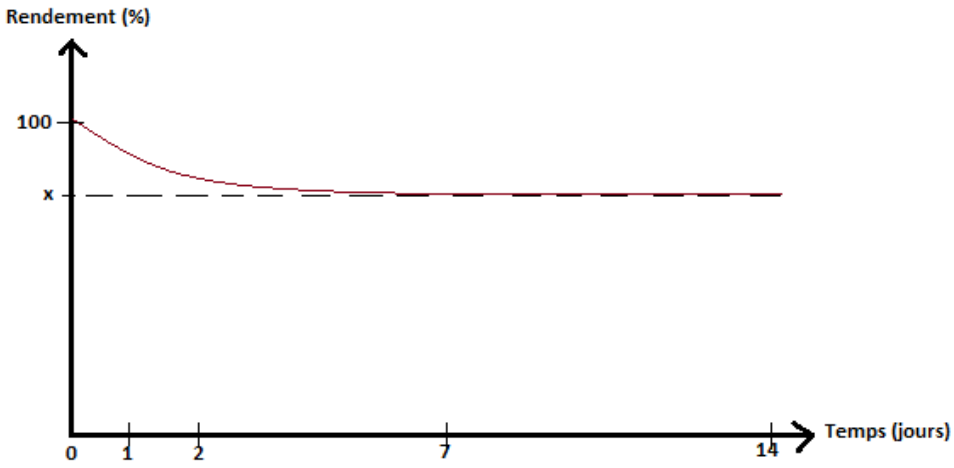
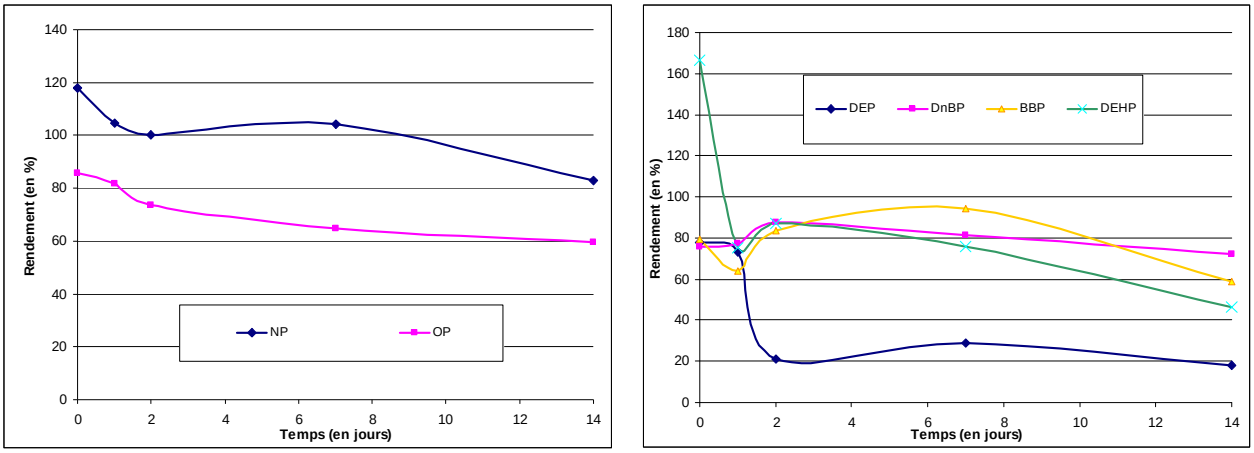


Figure 52 : Evolution théorique du rendement d'extraction en fonction du temps

Une étude sur l'évolution des rendements en fonction du temps écoulé après le dopage a été réalisée en deux étapes. Les teneurs initiales dans des boues provenant de STEP ont été déterminées puis ces dernières ont été dopées avec les AP et les PAE afin d'obtenir des teneurs théoriques de

deux et trois fois les valeurs initiales. Le reste des boues a été placé à l'obscurité et à 4 °C puis des prélèvements à des pas de temps précis ont été réalisés dans chacune de ces trois boues. Les pas de temps étaient de un jour, deux jours, sept jours et enfin deux semaines après le dopage. Au total, ce sont donc 15 échantillons qui ont été analysés en double. La Figure 53 a et b fournit les rendements d'extraction moyens obtenus pour les AP et les PAE en fonction du temps. En étudiant ces figures, nous observons une baisse des rendements d'extraction en fonction du temps pour l'OP, le NP et le DEP. La baisse la plus importante est observée pour le DEP puisque le rendement d'extraction de 80 % à J_0 atteint 70 % au bout d'une journée et se stabilise à 20% dès J_{+2}. La baisse des alkylphénols semble plus lente puisque aucun plateau n'est atteint à J_{+14}. Cependant, la pente de la courbe de l'OP diminue fortement ce qui pourrait laisser présager un plateau imminent. Il serait intéressant de réaliser à nouveau cette expérience sur une durée plus importante. Pour les trois autres phtalates, des fluctuations sont visibles mais dans l'ensemble, les rendements restent similaires en fonction du temps. Il est possible que du fait de leurs Kow plus élevés, ces composés se soient plus rapidement absorbés sur les boues.



a) AP b) PAE

Figure 53 : Evolution des rendements d'extraction a) des AP et b) des PAE en fonction du temps (en %)

Une comparaison entre les rendements d'extraction avec (expérience 2) et sans (expérience 1) temps d'attente pour l'absorption a été réalisée (Tableau 63). Nous remarquons que pour les phtalates les rendements sont dans l'ensemble plus faibles lors de l'expérience 2. En effet, à l'exception des rendements du DnBP qui sont similaires, les rendements du BBP et du DEHP sont passés de 100 % à 80 %. La variation la plus importante provient du DEP puisque les rendements initialement de 80 % sont descendus à seulement 20 %. Pour les alkylphénols, les rendements sont plus importants entre l'expérience 1 et l'expérience 2, passant de 23 % à 60 % d'extraction pour l'OP et de 63 à 80 % pour le NP. L'expérience 2 a permis de monter l'importance du délai entre le dopage et l'extraction afin de se placer dans les mêmes conditions qu'avec des échantillons réels. Par conséquent, les rendements utilisés au cours de ces travaux de thèse on été ceux définis lors de l'expérience 2.

Tableau 63 : Rendement d'extraction des AP et PAE (en %)

	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Expérience 1	23	63	80	70	100	100
Expérience 2	60	80	20	75	80	80

Pour finir, la corrélation possible entre rendements d'extraction et log Kow a été étudiée. Comme l'indique la Figure 54, il existe une corrélation entre ces deux paramètres. Les composés avec les plus faibles log Kow sont ceux qui sont le moins bien extraits. A l'opposé, les composés avec les log Kow les plus forts sont les mieux extraits. Il faut cependant noter une exception avec le DEHP qui possède le log Kow le plus élevé et pourtant son rendement d'extraction est le même que pour le BBP.

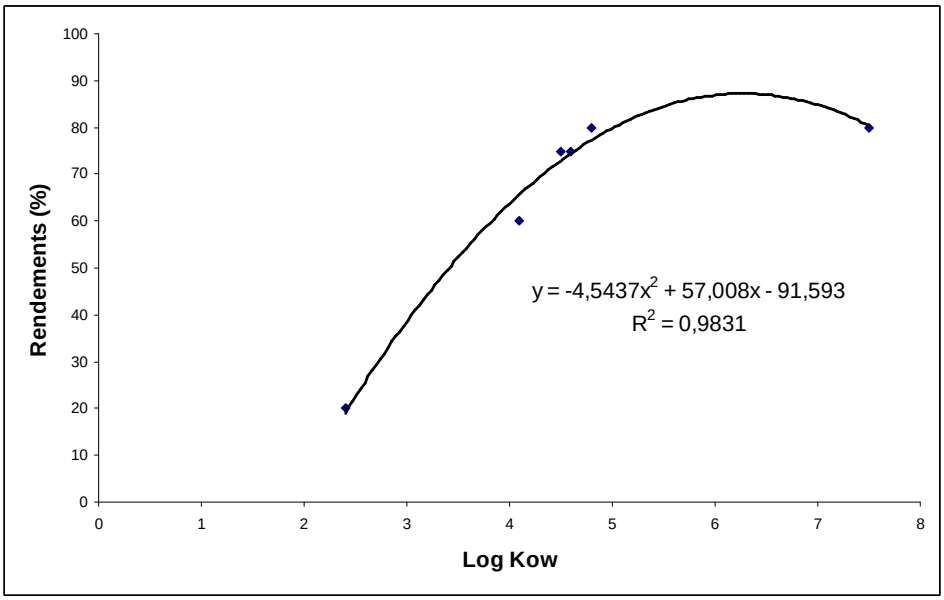


Figure 54 : Rendement d'extraction des AP et des PAE en fonction de leurs log Kow

Grâce à la technique des ajouts dosés, il a été possible de définir les rendements d'extraction du protocole mis en place au sein du LCPP. Il a été démontré que le temps entre le dopage et le moment d'extraction était un facteur déterminant pour définir correctement les rendements. Pour les AP, les rendements d'extraction obtenus sont de 60 % pour l'OP et de 80 % pour le NP. Pour les PAE, le DEP est le composé le moins bien extrait (environ 20 %) alors que les autres PAE sont extraits à plus de 75 %.

2. Sites de prélèvements

Cette étude a fait intervenir plusieurs partenaires de la région parisienne afin de pouvoir collecter des échantillons provenant du réseau d'assainissement parisien et de stations d'épuration. Les échantillons d'eau résiduaire ont été fournis par la Société des Eaux de Versailles et de Saint-Cloud (SEVESC), alors que la ville de Paris a procuré les échantillons de bassins de dessablement. Les échantillons d'eau des émissaires et de stations d'épuration ainsi que les boues de station d'épuration ont été collectés par le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP).

2.1. Réseau d'assainissement

Les échantillons d'eaux usées prélevés en réseau d'assainissement proviennent de différentes villes du département des Hauts-de-Seine (92), c'est-à-dire de réseaux séparatifs. Six campagnes de prélèvements ponctuels ont été réalisées entre juin 2014 et avril 2015. Tous les prélèvements ont été réalisés sur les communes d'Antony, de Châtenay-Malabry, de Fontenay-aux-Roses, du Plessis-Robinson et de Sceaux. Tous ces prélèvements ont été réalisés avec l'aide des agents techniques de la SEVESC généralement entre 11 h et 16 h. Afin de s'assurer de ne collecter que des eaux provenant

de particuliers, et donc sans rejets d'industriels qui pourraient soit diluer, soit contaminer localement les eaux dans le réseau, les prélèvements ont été réalisés en tête de réseau, à l'exception des prélèvements dans le parc de Sceaux. Ce sont en tout 15 échantillons qui ont été prélevés. Les boues de réseaux d'assainissement ont été prélevées par les équipes techniques de la ville de Paris. Quatre boues provenant de bassins de dessablement ont pu être collectées. Elles proviennent de divers emplacement de Paris (3ème, 13ème, 17ème et 20ème arrondissements).

2.2.Emissaires

L'étude des concentrations en AP et en PAE dans le réseau d'assainissement a permis de définir localement (dans le sud des Hauts-de-seine) les flux des composés recherchés. Cependant, ces flux sont-ils représentatifs des flux de la région parisienne ? Afin de s'en assurer, il a été décidé de travailler sur les émissaires transportant les eaux arrivant à la station d'épuration de Seine Aval (située à Achères dans les Yvelines). Cette station d'épuration, qui est la plus grande d'Europe (Mailler et al., 2014), traite par jour environ 1 500 000 m^3 soit approximativement l'équivalent de 5 millions d'habitants (donnés SIAAP[30]). Les eaux traitées proviennent de six départements de la région Île-de-France (Paris, Seine-Saint-Denis, Hauts-de-Seine, Yvelines et Val d'Oise) et représentent environ 70 % des eaux usées franciliennes (SIAAP). Des prélèvements moyens 24 h asservis aux débits ont pu être mis en place sur 3 des 5 émissaires de cette STEP (Clichy-Achères-Bezon (CAB), Sèvres-Achères-Nanterre (SAN) et Sèvres-Achères branche de Rueil (SAR)). Du fait de travaux d'entretien les rendant inaccessibles dans le cadre de notre étude, les deux autres émissaires (Clichy-Achères Argenteuil (CAA) et Saint-Denis-Argenteuil (SDA)) n'ont pu être suivis. L'implantation des émissaires dans la région parisienne est illustrée Figure 55. Deux campagnes de trois semaines, avec un prélèvement hebdomadaire, ont été mises en place en novembre 2014 et mai 2015. En plus de ces deux campagnes menées dans le cadre de ces travaux de thèse, il est possible de comparer les flux obtenus fin 2014-début 2015 avec ceux mesurés par Bergé (2012) en mai 2011 et novembre 2011 à partir de 24 échantillons collectés sur quatre des cinq émissaires de Seine aval (CAA, CAB, SDA et SAR).

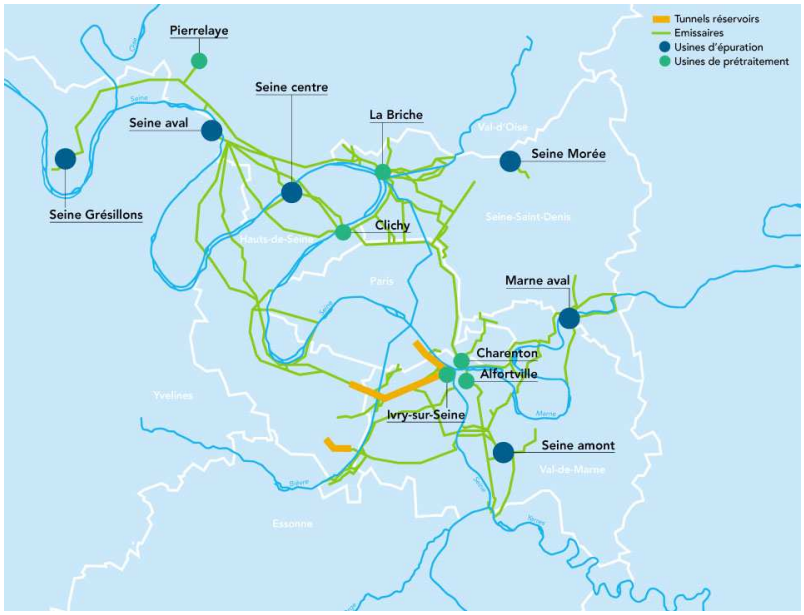


Figure 55 : Implantation des émissaires en Île-de-France (site internet du SIAAP)

[30] source http://www.siaap.fr/ consulté le 30/07/2015

2.3.Station d'épuration

Comme déjà évoqué, les stations d'épuration ont pour obligation d'abattre la matière organique, quantifiée par la DCO et la DBO_5, les matières en suspension, l'azote et le phosphore contenus dans les eaux résiduaires. Leur dimensionnement n'a pas initialement pour objectif de leur permettre de traiter les polluants émergents. Cependant diverses études ont démontré que les STEP ont un effet positif sur l'élimination des micropolluants dans les eaux (Dargnat et al., 2009 ; Gasperi et al., 2010 ; Bergé, 2012). Le but de l'étude sur les stations d'épuration était donc de définir les étapes du traitement contribuant significativement à l'abattement des AP et PAE. En outre, ces travaux avaient pour but de définir si les polluants éliminés de la file « eau » se retrouvaient dans les boues de STEP et l'impact du traitement des boues sur leurs teneurs en AP et PAE. Dans ce but, des prélèvements ont été réalisés par le SIAAP au sein de ses stations d'épuration.

2.3.1.La filière « eau »

Afin de définir l'impact des traitements au sein d'une station d'épuration, les prélèvements ont été réalisés par le SIAAP au niveau de la station de Seine Centre. La station de Seine Centre, avec une capacité utile de 240 000 m^3 par jour soit approximativement 900 000 équivalent-habitants (EH), traite les eaux provenant de l'agglomération parisienne et notamment celle de Paris, prétraitées dans l'usine de Clichy-la-Garenne dans les Hauts-de-Seine. La première étape est un prétraitement constitué d'un dégrillage, grâce à l'installation de 4 pré-grilles, avec un espacement de 40 mm, puis de 4 grilles « fines », avec un espacement de 15 mm, puis viennent ensuite le dessablage et le dégraissage. La seconde étape est constituée du traitement primaire ou traitement physico-chimique, qui permet l'abattement des MES par coagulation et floculation (grâce à l'ajout de chlorure ferrique et de polymère) puis leur décantation dans les décanteurs lamellaires. L'étape suivante est le traitement secondaire ou traitement biologique. Le principe utilisé à Seine Centre est la biofiltration, c'est-à-dire le passage de l'eau au travers de trois étages de biofiltres ayant chacun leur propre fonction. Le premier étage permet l'élimination de la matière carbonée alors que les deux suivants permettent d'éliminer l'azote par nitrification (milieu ventilé dans le deuxième étage) puis par dénitrification (milieu non ventilé dans le troisième étage). L'objectif de l'étude sur la filière « eau » était de définir l'impact de chacun de ces traitements sur l'abattement des AP et des PAE. Pour cela, six points de prélèvements ont été définis : l'entrée de la station (P1) pour connaître la qualité des eaux entrants dans la STEP, la sortie du prétraitement (P2), la sortie du traitement primaire (P3) et après chaque étage de biofiltration du traitement secondaire (P4, P5, P6). La localisation de ces points est présentée dans la Figure 56. Durant les mois de mars et avril 2015, trois séries de prélèvements « moyen 24 h » ont été effectuées pour chacun de ces points avec une semaine d'intervalle entre chaque campagne. Ce sont donc en tout 18 échantillons d'eaux qui ont été analysés.

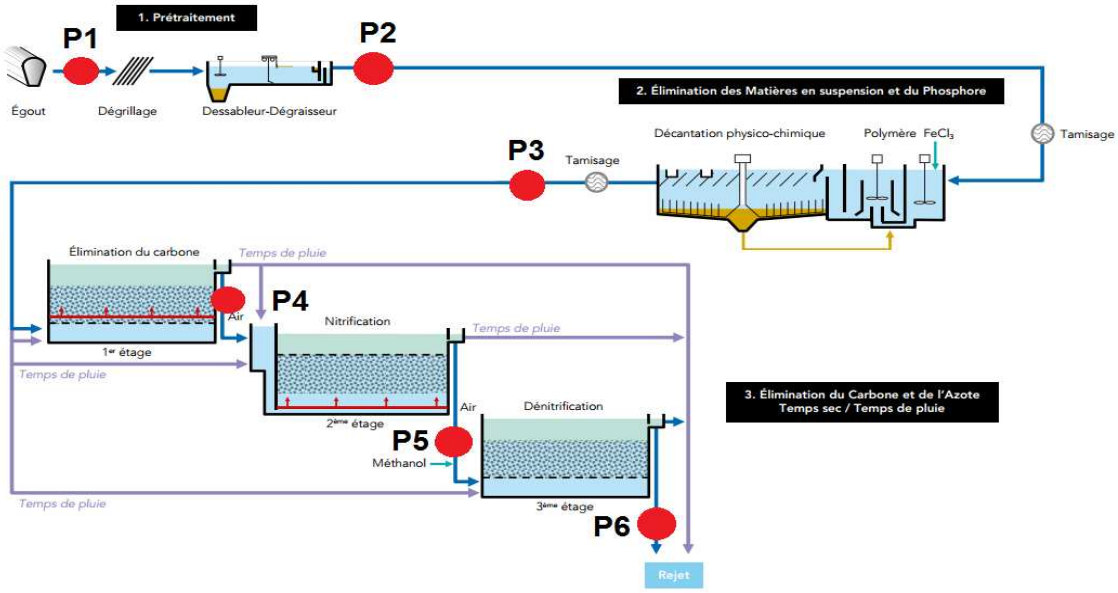


Figure 56 : Présentation du traitement de la filière « eau » dans Seine Centre (source SIAAP)

En plus de ces traitements « conventionnels », un traitement tertiaire expérimental (Carboplus©) visible Figure 57, a été mis en place sur la station de Seine Centre afin de tester son efficacité pour l'élimination des résidus médicamenteux. Le principe du procédé est la mise en contact de l'eau contaminée avec du charbon actif, soit sous forme de poudre (< 100 µm), soit sous forme de micrograin (compris entre 200 et 600 µm), soit sous forme de lit. En plus des analyses menées par Mailler et al. (2015), nous avons pu étudier l'effet de ce procédé sur les AP et les PAE. 6 campagnes ont été menées sur l'étude du Charbon actif en poudre (CAP) entre novembre et décembre 2013 et 7 campagnes sur l'impact du charbon actif en grain (CAG) entre avril 2014 et février 2015.

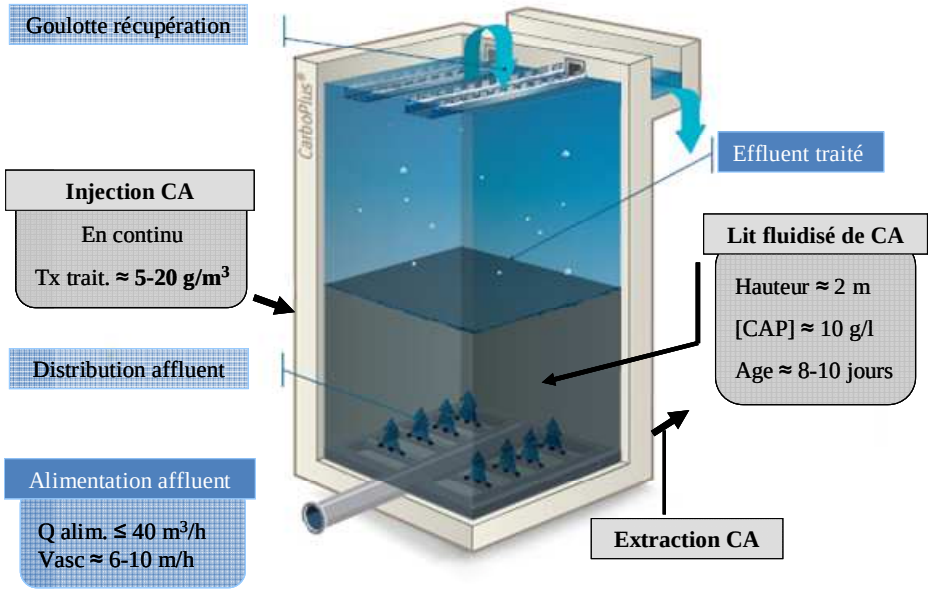


Figure 57 : Schéma de fonctionnement du pilote CarboPlus® (Rocher et al., 2015)

2.3.2.La filière « boues »

L'analyse des niveaux de contamination des boues en polluants émergents et l'impact des procédés de traitement des boues sur les AP et les PAE a été réalisée sur trois stations d'épuration du SIAAP. Le premier procédé étudié est la centrifugation. Ce procédé, utilisé sur la station de Seine Centre pour traiter ses 21 000 tonnes de boues annuelles avant incinération (SIAAP, Mailler et al, 2014), a été étudié grâce à trois campagnes de prélèvements. Lors de chacune des campagnes, un échantillon était prélevé en entrée de traitement, un en sortie ainsi que le centrat associé, c'est à dire l'eau résultant du procédé. Sur la station de Seine Aval, les deux procédés utilisés pour traiter les 55 000 tonnes de boues annuelles ont été testés : la digestion anaérobique mésophile à 37°C et le conditionnement thermique des boues, à 200 °C et 20 bar pendant 45 min, puis la filtration au travers de filtres-presse (SIAAP, Mailler et al., 2014). L'importance de la digestion a été évaluée sur quatre campagnes lors desquelles un échantillon était prélevé en entrée de digesteur puis un second, deux semaines plus tard, en sortie pour prendre en compte le temps de séjour des boues. Pour les cakes, qui sont destinés à être épandus comme fertilisant sur des champs agricoles (Mailler et al., 2014), trois campagnes d'échantillonnage ont été mises en place, chacune séparée d'une semaine. Un prélèvement de cake a été récupéré à chaque fois. Le dernier traitement étudié, le séchage thermique à 280°C, est utilisé à Seine Grésillons. Ce procédé, qui permet d'atteindre des siccités des boues de l'ordre de 90 %, traite les 9.000 tonnes de cette station. Tout comme pour le traitement par centrifugation de la station de Seine Centre, trois campagnes ont été réalisées avec pour chacune la collecte d'un échantillon en entrée de traitement, un en sortie ainsi que le condensat associé. Tous les points de prélèvements sont représentés Figure 58. Ce sont donc en tout 23 boues et les 6 eaux associées aux traitements qui ont été collectées, entre mars et juin 2014, par les équipes techniques du SIAAP puis analysées au SIAAP pour les paramètres généraux et au LCPP pour les alkylphénols et les phtalates.

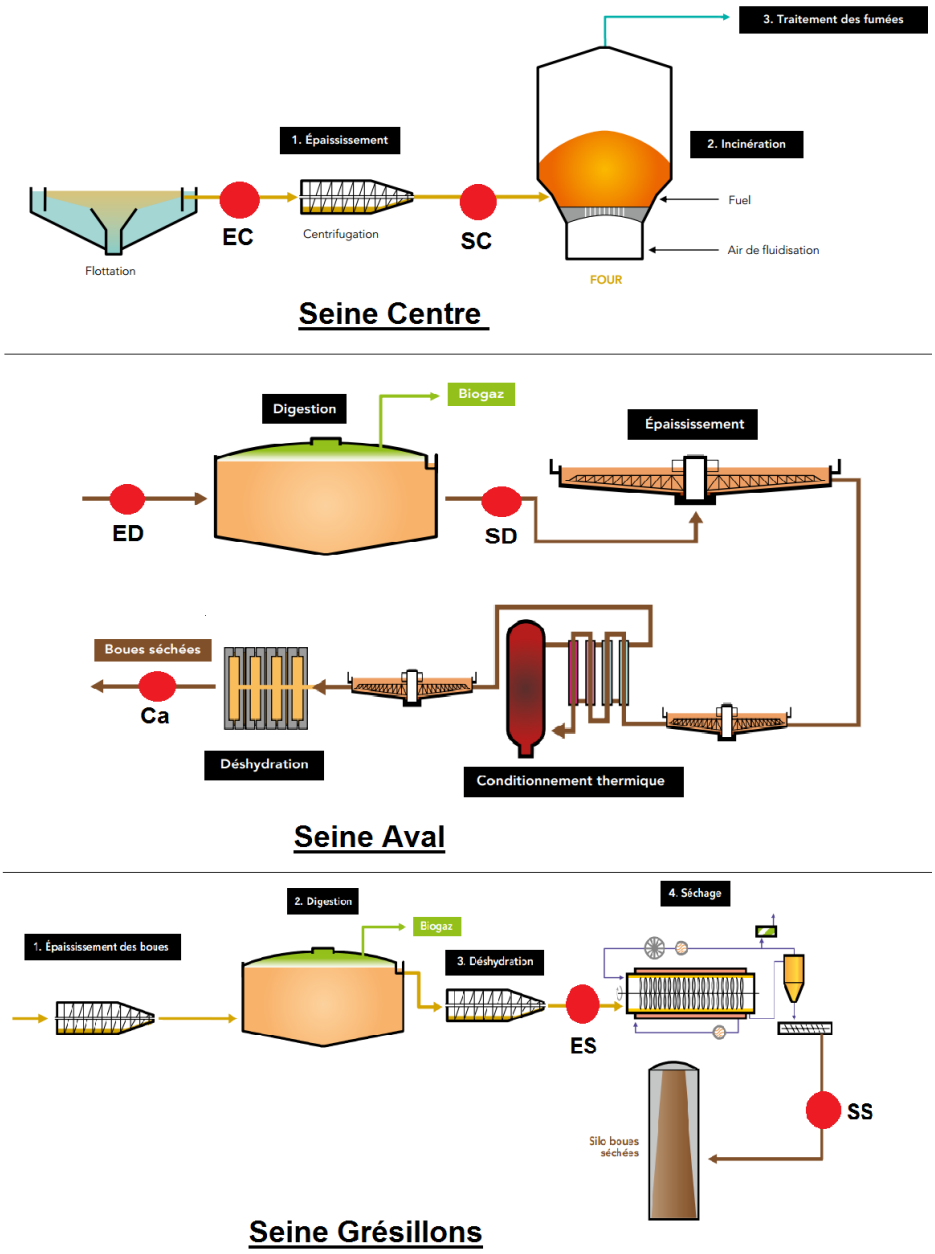


Figure 58 : Schéma de la filière de traitement des boues des STEP du SIAAP (site Internet du SIAAP)

Bilan

Afin de réaliser la quantification des alkylphénols (AP) et des phtalates (PAE), il est indispensable de pouvoir travailler avec des techniques fiables et robustes. Les analyses sur les échantillons aqueux, pour les phases dissoute et particulaire, ont été réalisées en utilisant la même technique que pour les échantillons d'eaux domestiques (partie 2). L'analyse des AP et des PAE dans les boues de réseau et de STEP n'avait jamais été réalisée ni au LCPP ni au Leesu. Par conséquent, il a fallu mettre en place un protocole d'extraction. Suite à une étude bibliographique sur l'extraction des AP et de PAE dans les matrices solides puis expérimentations au sein du Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP), il a été décidé que l'extraction se réaliserait sur échantillon lyophilisé dans un bain à ultrasons par un mélange de dichlorométhane et de méthanol (90/10, v/v).

Au cours de ces travaux, des échantillons provenant de différents niveaux du système d'épuration ont été collectés. Les prélèvements en tête de réseau d'assainissement étaient réalisés sur le département

des Hauts-de-Seine ponctuellement grâce au soutien des équipes techniques de la SEVESC. En tout quinze échantillons ont été collectés au cours de six campagnes réparties entre juin 2014 et mai 2015. Toujours au niveau du réseau d'assainissement des échantillons de boues de bassin de dessablement ont été récupérés. Quatre échantillons ont été fournis par la ville de Paris.
Par la suite, deux campagnes de prélèvements ont été réalisées en partenariat avec le SIAAP sur trois émissaires de Seine Aval. Chaque campagne s'est déroulée pendant trois semaines. Chaque semaine, un échantillon « moyen 24 h » a été collecté sur chacun des émissaires étudiés. Afin de suivre les concentrations en AP et en PAE en STEP, une nouvelle collaboration avec le SIAAP a été réalisée. L'objectif était de suivre l'évolution des concentrations au cours des traitements en station d'épuration et plus particulièrement au niveau du prétraitement et des différents étages de la biofiltration. En effet, aucune publication n'avait pris jusqu'à maintenant en compte ces différents aspects. Aussi, des échantillons ont été prélèvés sur la station de Seine Centre en entrée de station, après le prétraitement, après le traitement primaire, au cours des différents étages de la biofiltration puis en sortie de STEP. Cette étude a été réalisée sur trois semaines avec une campagne de sept prélèvements « moyen 24 h » par semaine.
Pour finir, en partenariat avec Romain Mailler (2015), un prototype de traitement tertiaire par charbon actif placé en sortie de Seine Centre ainsi que les traitements des boues sur Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons ont été étudiés.

Chapitre 3 : les alkylphénols et les phtalates dans l'assainissement francilien

Les travaux de Bergé (2012) et ceux menés dans le cadre de ce doctorat sur l'origine des alkylphénols et des phtalates dans la région parisienne (*cf*. partie 2 de ce mémoire) ont démontré que la majorité des AP et des PAE présents dans les eaux usées provenaient des eaux usées domestiques et plus spécifiquement des eaux grises. Le but de ce chapitre est de suivre ces deux familles de polluants en réseaux d'assainissement : de leur introduction en tête de réseau jusqu'à leur rejet dans le milieu récepteur.

1. Le réseau d'assainissement

Afin d'étudier les concentrations en AP et en PAE dans le réseau d'assainissement, six campagnes de prélèvements suivis d'analyses ont été réalisées entre juin 2014 et mai 2015. Lors de ces campagnes, deux à trois échantillons ont été prélevés en tête de réseau et par temps sec. Ces prélèvements étaient des prélèvements ponctuels. L'objectif était d'obtenir des échantillons constitués uniquement de rejets domestiques. Les analyses ont été réalisées en appliquant le protocole décrit au chapitre n°2.

1.1. Alkylphénols et phtalates dans les eaux

1.1.1. Concentrations

Les résultats des concentrations en AP et PAE dans les eaux usées domestiques sont présentés dans le Tableau 64. D'après ces données, comme ce qui a été relevé pour les eaux grises, les concentrations en OP sont rarement quantifiables, c'est à dire égales ou supérieures à la LQ (4 /15). A l'opposé, tous les autres composés ont été observés dans 100 % des prélèvements.

Dans l'ensemble, des variabilités tant spatiale (d'un site à un autre) que temporelle (d'une campagne à l'autre) sont apparues et elles se traduisent par des CV relativement élevés pour tous les composés. L'OP et le DEP sont les composés avec les CV les plus faibles (43 % et 45 % respectivement). Plus généralement, les alkylphénols présentent les amplitudes de concentrations les moins élevées, avec des concentrations allant de 0,21 µg/l à 0,89 µg/l pour l'OP et de 0,88 à 4,90 µg/l pour le NP.

Pour les phtalates le DEP présente les variations les plus faibles aux alentours de 50% alors que l'on atteint des CV de 80 à 100% avec des concentrations entre 5 et 20 fois plus élevées que celles observées pour le NP. Ainsi pour le DEHP les concentrations sont comprises entre 7,71 et 103 µg/l. Concernant les répartitions des différents phtalates au sein de ces eaux domestiques, elles sont similaires à celles obtenues dans la littérature (Vethaak et al., 2005, Bergé,2012) et dans les eaux grises étudiées au cours de ce travail (cf partie 2 de ce mémoire). Le DEHP est le composé avec la concentration médiane la plus élevée (26,7 µg/l) suivi par le DEP (12,5 µg/l) puis par le DnBP (2,71 µg/l) et enfin par le BBP (0,84 µg/l).

Tableau 64 : Concentrations en AP et PAE dans les eaux usées des Hauts-de-Seine (en µg/l)

Date prélèvement	Lieu prélèvement	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Juin 2014	Sceaux	< LQ	0,88	15,1	2,71	0,80	27,8
	Sceaux	< LQ	1,25	12,5	2,34	0,74	19,1
Juillet 2014	Sceaux	< LQ	0,91	14,7	2,32	0,58	26,3
	Sceaux	< LQ	0,88	12,5	2,52	0,60	26,7
Octobre 2014	Fontenay-aux-Roses	< LQ	3,16	8,56	11,8	5,76	21,1
	Fontenay-aux-Roses	< LQ	1,52	7,31	18,9	1,25	11,7
	Fontenay-aux-Roses	< LQ	1,80	4,14	12,2	0,84	7,71
Mars 2015	Le Plessis-Robinson	< LQ	4,90	16,7	n.d	3,68	51,8
	Sceaux	0,21	1,40	10,6	n.d	3,79	27,8
Avril 2015	Antony	0,26	2,59	18,8	n.d	0,51	12,9
	Antony	< LQ	3,85	12,3	n.d	2,20	39,0
	Antony	< LQ	4,52	17,6	n.d	4,71	103
Mai 2015	Chatenay-Malabry	0,48	3,43	2,76	n.d	0,45	27,2
	Le Plessis-Robinson	0,22	1,05	8,27	n.d	0,37	11,8
	Chatenay-Malabry	< LQ	3,30	22,3	n.d	7,11	59,4
Min		< LQ	0,88	2,76	2,32	0,37	7,71
Médiane		0,17	1,80	12,5	2,71	0,84	26,7
Moyenne		0,20	2,36	12,3	7,54	2,23	31,6
Max		0,48	4,90	22,3	18,9	7,11	103
CV (en %)		43	59	45	89	100	78

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Bergé (2012) dans le réseau d'assainissement entre décembre 2010 et mars 2012 (Tableau 65), on note que les valeurs médianes en AP étaient plus élevées durant cette période qu'en 2015. En effet, les concentrations médianes observées pour l'OP et le NP étaient 5 fois plus importantes entre 2010 et 2012 avec des valeurs à 37,6 µg/l pour le NP et 3,95 µg/l pour l'OP en 2012 alors qu'en 2015 les valeurs maximales atteignent uniquement 0,48 µg/l pour l'OP et 4,90 µg/l pour le NP. Concernant les PAE, la diminution des concentrations médianes entre 2012 et 2015 est moins marquée que pour les AP, exception faite du BBP.

Par ailleurs, les concentrations mesurées dans les eaux domestiques ont été comparées avec celles obtenues pour l'eau domestique re-constituée, définie à partir des données obtenues dans les eaux grises et dans les eaux vannes, début 2015 (Tableau 65). Les résultats obtenus sont cohérents, les concentrations obtenues pour les eaux usées domestiques re-constituées sont similaires à celles mesurées dans les eaux usées domestique prélevées en tête de réseau d'assainissement. Elles confortent les conclusions précédentes concernant la baisse des teneurs en OP et NP en 2015 par rapport aux travaux de Bergé en 2012. De même la diminution pour le DEHP, entre 2012 et 2015, est mise en évidence avec les eaux domestiques re-constituées lorsqu'elles sont comparées aux eaux usées prélevées par Bergé (2012) dans le réseau. Toutefois, parmi les cinq composés étudiés, le DEP représente une exception. Pour ce dernier, la concentration obtenue dans les eaux domestiques re-constituées est 4 fois plus faible que dans les eaux usées domestiques de 2012 et 2015. Cet écart est difficilement explicable.

Tableau 65 : Concentrations en AP et PAE (en µg/l) dans les différents types d'eaux usées (médiane, min-max)

Type d'eau	Date prélèvement	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Eaux domestiques (Bergé, 2012)	2010-2012	0,89 (0,04 - 3,95)	9,04 (1,55 - 37,6)	10,1 (1,82 - 140)	2,93 (1,21 - 9,40)	1,56 (0,26 - 13,3)	40,7 (6,71 - 464)
Eaux usées domestiques (2015, ce travail)	2014 - 2015	0,17 (<LQ - 0,48)	1,80 (0,88 - 4,90)	12,5 (2,73 - 22,3)	2,71 (2,32 – 18,9)	0,84 (0,37 - 7,11)	26,7 (7,71 - 103)
Eau domestique re-constituée* (2015, ce travail)	2014 - 2015	0,26	1,18	3,29	n.d	0,87	21,2

LQ : 0,17 µg/l, * voir texte pour la définition de l'eau re-constituée, n.d : non déterminé

1.1.2. Calculs des flux

Afin de définir les flux journaliers par habitant en AP et en PAE transitant dans le réseau d'assainissement, les flux ont été calculés à partir des concentrations normalisées à l'azote Kjeldahl. En effet, Vienneras (2001) a démontré que l'azote Kjeldahl peut être considéré comme un traceur des rejets humains à raison de 16 g N-NTK/j/hab. La concentration en NTK dans les eaux domestiques a été mesurée seulement lors des campagnes de mars à mai 2015 ; elle a ainsi permis de définir les flux en AP et PAE du Tableau 66, calculés à partir de l'équation ci-dessous :

$$F\ (mg/j/EH) = \frac{[conc]_{polluant}\ (mg/l)\ X\ 16\ (gN/j/EH)}{NTK\ (gN/l)}$$

Avec F : le flux calculé de l'alkylphénol ou du phtalate (en mg/l)

$[conc]_{polluant}$: la concentration du polluant (en mg/l)

NTK : concentration en azote total Kjedahl

D'après le Tableau 66, nous observons que les CV sont moins élevés pour les flux que pour les concentrations dans les eaux usées, tout en gardant des valeurs fortes (entre 34 et 86 %). Le fait de réaliser des prélèvements ponctuels aurait tendance à augmenter la variabilité temporelle ; la normalisation à l'azote permet de diminuer la variabilité dûe aux prélèvements ponctuels. Toutefois comme nous ne disposions pas des concentrations en azote pour toute la campagne de mesure, seule une partie des valeurs a été prise en compte. Cependant nous constatons que les concentrations médianes et moyennes restent similaires pour tous les composés.

Tableau 66 : Flux en AP et PAE dans les eaux usées des Hauts-de-Seine (en mg/j/hab)

Date prélèvement	Lieu prélèvement	OP	NP	DEP	BBP	DEHP	NTK (mgN/l)
Mars 2015	Le Plessis-Robinson	n.d	1,37	4,64	1,02	14,4	57,4
	Sceaux	0,08	0,51	3,91	1,40	10,2	43,4
	Antony	0,09	0,89	6,46	0,18	4,42	46,6
Avril 2015	Antony	n.d	0,94	3,00	0,54	9,52	65,5
	Antony	n.d	1,25	4,86	1,30	28,6	57,9
	Chatenay-Malabry	0,21	1,51	1,22	0,20	12,0	36,3
Mai 2015	Le Plessis-Robinson	0,13	0,65	5,15	0,23	7,33	25,7
	Chatenay-Malabry	n.d	1,11	7,51	2,39	20,0	47,6
Min		0,08	0,51	1,22	0,18	4,42	25,7
Médiane		0,11	1,03	4,75	0,78	11,1	47,1
Moyenne		0,13	1,03	4,6	0,91	13,3	47,6
Max		0,21	1,51	7,51	2,39	28,6	65,5
CV (en %)		46	34	43	86	58	26

n.d : non déterminé

Si l'on compare les flux moyens de 2015 à ceux obtenus par Bergé en 2012 (Tableau 67) on observe que contrairement à ce qui a été observé pour les concentrations les flux d'alkylphenol ne diminuent pas mais semblent stables et, encore plus surprenant, les flux de phtalates ont augmenté entre 2012 et 2015.

Cependant, bien que les concentrations totales en PAE soient plus élevées en 2015, les répartitions en PAE étaient similaires. Le DEHP était le composé majoritaire dans les deux études (77 % en 2012 et 67 % en 2015), suivi du DEP (19 % en 2012 et 29 % en 2015) et du BBP (4 % en 2015 et 5 % en 2015). Lorsque les flux en AP et en PAE dans les eaux usées sont comparés aux flux calculés dans l'eau domestique « re-constituée », nous constatons quelques divergences. En effet, les flux dans le réseau d'assainissement étaient plus importants que ceux issus l'eau domestique « re-constituée » pour tous les composés étudiés, d'un facteur 4 (pour l'OP) à 12 fois (DEP). Cependant la répartition des PAE reste identique.

Tableau 67 : Flux médians en AP et PAE dans les différents types d'eaux usées (en mg/j/hab)

Type d'eau	Date prélèvement	OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Eaux domestiques (Bergé, 2012)	2012	0,10	1,44	1,14	0,22	4,60
Eaux usées (2015, ce travail)	2015	0,11	1,03	4,75	0,78	11,1
Eau domestique re-constituée* (2015, ce travail)	2014-2015	0,03	0,14	0,38	0,10	2,44

* voir texte pour la définition de l'eau re-constituée

Réaliser des prélèvements ponctuels au sein du réseau d'assainissement fournit des résultats avec une variabilité importante. Afin de réduire cette variabilité, il serait intéressant d'étudier les flux en AP et en PAE transitant dans les émissaires parisiens en s'appuyant sur des prélèvements moyens 24 h. Après cette étude de nouvelles interrogations subsistent. Comment se fait-il que les flux en tête de réseau ne correspondent pas aux flux dans les eaux domestiques re-constituées ? Pourrait-il exister une autre source que les eaux grises et les eaux vannes dans la contamination des eaux domestiques ? La deuxième hypothèse relève de l'aspect méthodologique. Les flux en AP et PAE calculés dans les rejets d'eaux domestiques re-constituées n'ont pas pu être normalisés à l'azote, contrairement aux eaux usées prélevées dans le réseau. Ces flux ont été définis sur la base des consommations théoriques moyennes d'eau. Il est fort probable qu'utiliser deux techniques de calcul différentes ait créé un biais.

1.2.Alkylphénols et phtalates dans les sédiement de réseau

Au niveau des réseaux d'assainissement et plus particulièrement au niveau des chambres à sables, les matières en suspension peuvent décanter. Ces MES peuvent être contaminées en AP et en PAE comme cela a été démontré pour les eaux grises. La décantation d'une partie des MES dans les chambres à sables pourraient contribuer à diminuer la charge globale en AP et en PAE véhiculée par les eaux usées au cours de leur transfert dans le réseau d'assainissement. Quatre sédiments ont été collectées au niveau de quatre chambres à sable de la ville de Paris. Les teneurs obtenues dans ces boues sont fournies dans le Tableau 68.

Tableau 68 : Teneurs en AP et PAE dans les boues de bassin de dessablement de Paris (en µg/g.ms)

Lieu prélèvement	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Austerlitz	0,05	0,65	0,39	0,32	0,40	35,3
Bassin Villiers	n.d	0,19	0,06	0,35	0,25	23,2
Plaine	n.d	0,32	0,08	0,13	0,11	3,90
Turbigo	0,05	1,14	0,03	0,06	0,02	2,78
Min	n.d	0,19	0,03	0,06	0,02	2,78
Moyenne	0,03	0,58	0,14	0,21	0,20	16,3
Max	0,05	1,14	0,39	0,35	0,40	35,3
CV (en %)	n.d	73	123	65	84	97

n.d : non déterminé

On observe que ces teneurs sont variables d'un composé à l'autre et d'un sédiment à l'autre. Les CV oscillent entre 65 % (DnBP) et 123 % (DEP). Dans l'ensemble, les teneurs relevées dans les sédiments sont assez faibles puisqu'à l'exception du DEHP, toutes les teneurs moyennes sont inférieures à 1 µg/g.ms. Ces données sont d'autant plus faibles lorsqu'elles sont comparées avec les données des rejets domestiques ; toutes ces teneurs sont inférieures à celles obtenues dans les MES des eaux grises dans des rapports de 5 à 50 fois. Cependant les répartitions au sein des sédiments sont voisines de celles observées dans les MES des eaux grises. Pour les AP, le NP représente 95 % des AP alors qu'il n'en représentait que 80 % dans les eaux. Cette différence s'expliquerait par la difficulté de quantifier l'OP à des teneurs aussi faibles.

2. Les émissaires

Afin de compléter notre étude du réseau d'assainissement parisien, deux campagnes ont été réalisées sur les émissaires de la station d'épuration de Seine Aval située à Achères. Du fait des forts volumes transitant par les émissaires de Seine Aval (environ 70 % des eaux usées franciliennes soit l'équivalent de 5 millions d'habitants), les prélèvements moyens 24h réalisés dans ces émissaires sont de bons indicateurs de la qualité des eaux usées et de leur contamination en AP et en PAE. Deux campagnes de trois jours ont été réalisées. La première a été effectuée en novembre 2014 et la deuxième entre mai et juin 2015. Lors de chacune de ces campagnes, les paramètres globaux et les concentrations en AP et les PAE ont été mesurés. Les résultats obtenus pour ces campagnes permettront d'étudier l'évolution des AP et des PAE entre mai 2011 et juin 2015.

2.1. Paramètres globaux dans les eaux des émissaires

Sept paramètres généraux ont été mesurés par les équipes techniques du SIAAP dans les échantillons d'eau provenant des émissaires. Les paramètres concernés sont le pH, les MES, la DCO et la DBO_5, le NTK et le Ptot. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 69. Dans la deuxième colonne de ce tableau, sont affichées les dates au format C_xJ_y, avec x étant égal à 1 ou 2, le chiffre « 1 » représentant la première campagne (novembre 2014) et le chiffre « 2 », la deuxième (mai-juin 2015). Ensuite, y, compris entre 1 et 2, représente la semaine de prélèvement.

Les paramètres généraux sont très peu variables d'un émissaire à l'autre et d'une campagne à l'autre : les CV varient entre 1 % pour le pH et 39 % pour les MES. En se basant sur le règlement d'assainissement des Hauts-de-Seine, tous les paramètres sont conformes aux rejets en réseau d'assainissement. En effet, les valeurs obtenues sont 2 fois (MES) à 4 fois plus faibles (DBO_5) par rapport aux valeurs exigées dans ce règlement. En outre, ces eaux peuvent être considérées comme facilement biodégradables puisque la valeur moyenne du ratio DCO/DBO_5 est inférieure à 3. Si nous comparons les valeurs des paramètres généraux mesurées dans les émissaires avec celles obtenues dans les eaux grises, nous observons de fortes similarités pour le pH, la DCO et la DBO_5. Ces résultats peuvent confirmer que les eaux transitant dans les émissaires sont majoritairement composées d'eaux usées d'origine domestique et par conséquent d'eaux grises. Les deux principales différences résident dans les MES et le NTK, qui sont supérieurs dans les eaux usées par rapport aux eaux grises. Cependant, ces résultats ne sont pas surprenants puisque l'azote et les MES proviennent principalement des eaux vannes dans les eaux domestiques.

Tableau 69 : Paramètres généraux pour les eaux usées dans les émissaires de Seine Aval

Emissaire	Date	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	Ptot (mgP/l)
CAB	C1J1	8,0	209	513	199	52,7	5,4
	C1J2	8,0	344	598	248	60,4	6,6
	C1J3	7,9	239	457	198	42,7	5,2
	C2J1	7,7	299	654	266	65,3	7,0
	C2J2	7,8	533	668	267	59,1	5,8
	C2J3	7,8	379	731	266	58,2	6,9
SAN	C1J1	8,1	291	509	206	51,7	5,7
	C1J2	7,9	180	409	161	54,7	5,1
	C1J3	7,9	327	605	201	45	5,8
	C2J1	7,8	312	625	229	57,8	6,0
	C2J2	7,9	300	640	193	57,6	6,0
	C2J3	7,9	98	367	141	49,8	4,9
SAR	C1J1	8,0	263	530	182	62,5	7,2
	C1J2	7,8	198	433	150	60,2	6,5
	C1J3	7,9	326	513	147	39,8	5,9
	C2J1	7,8	58	336	137	57,6	5,0
	C2J2	7,8	277	620	199	65,0	6,8
	C2J3	7,9	240	553	206	60,6	6,7
min		7,7	58	336	137	39,8	4,9
médiane		7,9	284	542	199	57,7	5,9
moyenne		7,9	271	542	200	55,6	6,0
max		8,1	533	731	267	65,3	7,2
CV (%)		1	39	20	21	13	12

Afin de nous assurer de la répresentativité des échantillons prélevés, nous avons comparé nos résultats à ceux fournis par le SIAAP couvrant plusieurs semaines avant et après nos campagnes. Ces derniers résultats figurent dans le Tableau 70. Cette comparaison permet de conclure à la représentaticvité de nos campagnes. Nos résultats sur les AP et PAE seront eux aussi représentatifs.

Tableau 70 : Paramètres généraux dans les émissaires de Seine Aval (source : SIAAP)

	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)
moyenne	7,7	271	539	201	54,5
Min - max	6,4 - 8,1	58 - 553	307 - 797	119 - 316	32,8 - 56,3
CV (%)	5	39	24	25	14

Enfin, les paramètres généraux présentent une faible variabilité temporelle. En effet, le Tableau 71 synthétise les valeurs moyennes obtenues pour les paramètres généraux au cours des 4 campagnes (mai 2011, novembre 2011, novembre 2014 et mai 2015). Très clairement, la qualité des eaux usées transitant dans le réseau d'assainissement unitaire parisien a peu évolué entre 2011 et 2015 pour tous ces paramètres.

Tableau 71 : Evolution de la qualité des eaux usées dans les émissaires de Seine Aval entre 2011 et 2015 (moyenne ± ecart-type)

Date campagne	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	Ptot (mgP/l)
Mai 2011[a]		256 ± 71	373 ± 87	169 ± 30	42,5 ± 14	
Novembre 2011[a]		223 ± 31	486 ± 51	216 ± 37	58,1 ± 5	
Novembre 2014	7,9	264 ± 61	507 ± 67	188 ± 32	52,2 ± 8	5,9 ± 0,7
Mai 2015	7,9	277 ± 141	577 ± 136	212 ± 50	59,0 ± 5	6,1 ± 0,8

a : Bergé, 2012

2.2.Alkylphénols et phtalates dans les eaux des émissaires

2.2.1.Concentrations

Les concentrations en AP et en PAE ont été mesurées dans les émissaires (Tableau 72). Comme déjà évoqué précédemment pour d'autres matrices, l'OP est le composé le moins quantifié (6/18) suivi du BBP (16/18). Les autres molécules suivies ont été systématiquement quantifiées dans tous les échantillons. Parmi les alkylphénols, le NP est le composé majoritaire et représente environ 90 % de la concentration totale. Pour les phtalates, le DEHP est le composé majoritaire représentant environ 70 % de la somme des PAE. Cependant, contrairement aux études sur les eaux grises ou en tête de réseau, le composé venant juste après est le DnBP (20 %) suivi ensuite par le DEP (9%) et le BBP (1%).

Pour savoir si une évolution des concentrations a eu lieu au cours du transport des eaux dans le réseau d'assainissement, une comparaison entre les concentrations en tête de réseau et dans les émissaires a été effectuée. Deux tendances se dégagent : soit les concentrations moyennes sont similaires comme c'est le cas pour l'OP (0,20 µg/l en tête de réseau et 0,21 µg/l dans les émissaires), le NP (2,36 µg/l en tête de réseau contre 2,59 µg/l dans les émissaires) et le DnBP (7,54 µg/l contre 7,00 µg/l), soit, comme c'est le cas pour tous les autres phtalates, une baisse des concentrations est observée entre les eaux en tête de réseau et dans les émissaires. L'écart le plus important est observé pour le BBP avec une valeur moyenne dans les émissaires environ 6 fois plus faible suivi par le DEP avec une concentration moyenne dans les émissaires presque 3 fois plus faible qu'en tête de réseau. Il est difficile d'expliquer ces baisses pour le DEP et le BBP. Afin de pouvoir comparer les valeurs en tête de réseau et dans les émissaires, il est plus judicieux de s'appuyer sur des valeurs normalisées à l'azote, représentatif de l'activité domestique.

Tableau 72 : Concentration en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en µg/l)

Emissaire	Date	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
CAB	C1J1	< LQ	1,42	4,88	6,22	0,51	31,05
	C1J2	< LQ	1,17	3,70	n.d	0,29	25,35
	C1J3	< LQ	2,51	2,32	5,06	0,40	38,26
	C2J1	< LQ	2,06	3,50	n.d	0,25	6,61
	C2J2	0,18	4,09	8,67	n.d	0,32	20,96
	C2J3	0,48	2,57	7,23	n.d	0,6	73,3
SAN	C1J1	< LQ	0,63	2,07	5,91	0,23	17,72
	C1J2	< LQ	1,25	3,51	9,86	0,23	16,29
	C1J3	< LQ	1,80	2,94	1,22	0,38	21,54
	C2J1	0,21	3,86	3,70	n.d	< LQ	34,17
	C2J2	< LQ	3,16	8,23	n.d	0,44	10,96
	C2J3	0,3	1,76	7,25	n.d	0,4	10,2
SAR	C1J1	< LQ	2,64	4,35	11,3	0,24	25,02
	C1J2	< LQ	2,09	3,36	12,0	< LQ	21,46
	C1J3	< LQ	2,91	3,64	6,21	0,23	45,44
	C2J1	< LQ	2,35	2,32	n.d	0,25	8,57
	C2J2	0,24	4,90	5,78	n.d	0,14	11,62
	C2J3	0,41	5,39	4,46	n.d	n.d	18,21
Min		< LQ	0,63	2,07	1,22	< LQ	6,6
médiane		< LQ	2,43	3,70	6,21	0,27	21,2
moyenne		0,21	2,59	4,55	7,22	0,32	24,3
Max		0,48	5,39	8,67	12,0	0,51	73,3
CV (%)		43	50	45	50	40	67

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

Une comparaison a été réalisée entre les concentrations obtenues au cours des campagnes 2011 et 2015. Le Tableau 73 fournit les moyennes obtenues pour chaque AP et PAE au cours des 4 campagnes. Il apparait qu'à l'exception du DnBP, tous les composés ont en moyenne des concentrations plus faibles d'un facteur 2 pour le DEP jusqu'à un facteur de 7 pour l'OP en 2015 par rapport à 2011. Une baisse significative avait déjà commencé pour certains composés, comme le NP et le DEP, entre mai 2011 et novembre 2011. Pour les autres composés, la baisse n'est devenue significative qu'entre novembre 2011 et novembre 2014.

Concernant le NP, une baisse similaire a déjà été observée dans les eaux norvégiennes entre 2002 et 2004 (Vogelsang et al., 2006) ainsi que dans les eaux espagnoles en 2004 (González et al., 2004). Lors de leurs travaux sur des STEP norvégiennes, Vogelsang et al. (2006) ont observé des concentrations en entrée de STEP comprises entre 0,2 et 7 µg/l en 2002, alors que les concentrations étaient devenues inférieures à la LQ (0,001 µg/l) en l'espace de seulement 2 ans. González et al. (2004) ont quant à eux vu une diminution d'un facteur 10 en 5 ans. Les deux raisons majeures invoquées sont l'impact de la réglementation nationale (Vogelsang et al., 2006) ainsi que l'arrêt de l'utilisation des NPEO par les tanneries et l'industrie textile (González et al., 2004). Ces raisons expliqueraient ces baisses notamment le règlement européen de 2009[31] interdisant l'usage des AP et PAE dans les cosmétiques. Le DnBP est le seul composé à voir ses concentrations augmenter entre 2011 et 2014. Cependant le DnBP n'a pas pu être quantifié pendant la campagne de mai 2015 à la suite d'une pollution dans la chaîne analytique. Les résultats doivent donc être confirmés pour s'assurer de cette augmentation.

Tableau 73 : Evolution des concentrations (en µg/l) en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (moyenne ± écart-type)

Campagnes	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Mai 2011	1,88 ± 0,6	13,0 ± 2,9	12,7 ± 2,6	1,33 ± 0,67	1,61 ± 0,69	92,9 ± 35,5
Novembre 2011	1,05 ± 0,37	4,94 ± 0,57	7,55 ± 1,81	1,48 ± 0,57	2,04 ± 1,22	57,5 ± 11,9
Novembre 2014	< LQ	1,53 ± 0,77	3,65 ± 0,89	7,22 ± 3,61	0,30 ± 0,11	22,8 ± 9,7
Mai 2015	0,26 ± 0,12	3,35 ± 1,28	5,37 ± 2,28	n.d	0,32 ± 0,15	15,5 ± 21,2
Moyenne 2011	1,47 ± 0,64	8,95 ± 4,57	10,1 ± 3,4	1,41 ± 0,61	1,83 ± 0,99	75,2 ± 31,6
Moyenne 2014-2015	0,21 ± 0,09	2,59 ± 1,29	4,55 ± 2,05	7,22* ± 3,61	0,31 ± 0,13	24,3 ± 16,2

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé, * : moyenne réalisée sur une seule campagne

2.2.2. Calculs des flux

Pour calculer les flux, la même méthode que pour le réseau d'assainissement a été utilisée, à savoir que le nombre d'habitants a été déterminé par normalisation au NTK. Le Tableau 74 fournit les flux en AP et en PAE transitant dans les émissaires parisiens. Tout comme pour les concentrations, nous observons une diminution des flux, entre têtes de réseau et émissaires, pour le DEP et le BBP. La baisse la plus marquée est celle du DEP ; son flux moyen passe de 4,59 ± 1,96 mg/j/hab à 1,31 ± 0,57 mg/j/hab. Concernant le DEHP, la baisse du flux moyen n'est pas significative. Cela pourrait s'expliquer par des apports en eaux parasites (eau d'exhaure, infiltration d'eau du réseau d'eau potable) qui ne contiennent pas d'AP ou pas d'azote Kjeldahl et qui donc augmentent les flux d'eau sans augmenter ni la quantité d'alkylphénols ni le nombre d'équivalent-habitants.

[31] règlement (CE) N°1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

Tableau 74 : Flux en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en mg/j/hab)

Emissaire	Date	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
CAB	C1J1	0,05*	0,43	1,48	1,89	0,15	9,43
	C1J2	0,05*	0,31	0,98	n.d	0,08	6,72
	C1J3	0,05*	0,94	0,87	1,90	0,15	14,3
	C2J1	0,04*	0,51	0,86	n.d	0,06	1,62
	C2J2	0,05	1,11	2,35	n.d	0,09	5,67
	C2J3	0,13	0,71	1,99	n.d	0,16	20,2
SAN	C1J1	0,05*	0,19	0,64	1,83	0,07	5,48
	C1J2	0,05*	0,37	1,03	2,88	0,07	4,76
	C1J3	0,06*	0,64	1,05	0,43	0,14	7,66
	C2J1	0,06	1,07	1,02	n.d	0,03	9,46
	C2J2	0,05*	0,88	2,29	n.d	0,12	3,04
	C2J3	0,10	0,57	2,33	n.d	0,13	3,28
SAR	C1J1	0,04*	0,68	1,11	2,89	0,06	6,41
	C1J2	0,05*	0,56	0,89	3,20	n.d	5,70
	C1J3	0,07*	1,17	1,46	2,49	0,09	18,3
	C2J1	0,05*	0,65	0,64	n.d	0,07	2,38
	C2J2	0,06	1,21	1,42	n.d	0,03	2,86
	C2J3	0,11	1,42	1,18	n.d	0,47	4,81
Min		0,04*	0,19	0,64	0,43	0,03	1,62
Médiane		0,05	0,67	1,08	2,20	0,09	5,69
Moyenne		0,06[32]	0,75	1,31	2,19	0,12	7,34
Max		0,13	1,42	2,35	3,20	0,47	20,2
CV (%)		38	46	43	40	86	72

n.d : non déterminé, * : flux calculé à partie de la LQ

Grâce aux données collectées par Bergé (2012) sur les émissaires de Seine Aval en mai 2011 et novembre 2011, il est possible d'étudier les variations des flux en AP et en PAE dans les eaux usées parisiennes. En comparant les données du Tableau 75, nous remarquons une baisse entre les flux évalués en 2011 par Bergé (2012) et ceux obtenus durant les campagnes de novembre 2014 et mai 2015 pour tous les composés à l'exception du DnBP. Les flux d'OP sont 5 fois plus faibles en 2015 par rapport à ceux de 2011 à tel point qu'il devient difficile de pouvoir les quantifier ; les concentrations flirtent avec la limite de détection (0,17 µg/l). La plus faible baisse est observée pour le DEP dont les flux transitant dans les émissaires ont été divisés par deux depuis 2011. Pour le DnBP, les flux sont passés de 0,32 mg/j/hab à 2,84 mg/j/hab. Une hypothèse pour expliquer cette augmentation serait l'utilisation de cette molécule comme produit de substitution aux autres phtalates. Cependant, cette baisse ne suffit pas à expliquer la faible part des eaux grises dans les rejets d'AP. Il est probable que la dégradation des NPEO explique cet écart. Il serait intéressant d'étudier les concentrations des NPEO au coeur du réseau d'assainissement.

Tableau 75 : Evolution des flux en AP et PAE dans les eaux usées des émissaires de Seine Aval (en mg/j/hab)

Campagnes	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Mai 2011	0,48 ± 0,18	3,26 ± 0,80	3,24 ± 0,85	0,32 ± 0,09	0,40 ± 0,14	23,3 ± 8,7
Novembre 2011	0,29 ± 0,11	1,36 ± 0,16	2,07 ± 0,42	0,41 ± 0,15	0,55 ± 0,31	16,0 ± 7,6
Novembre 2014	0,05 ± 0,01	0,59 ± 0,31	1,06 ± 0,27	2,84 ± 1,10	0,10 ± 0,04	8,75 ± 4,59
Mai 2015	0,07 ± 0,03	0,90 ± 0,32	1,56 ± 0,68	n.d	0,13 ± 0,05	5,92 ± 5,83
Moyenne 2011	0,39 ± 0,18	2,31 ± 1,12	2,65 ± 0,9	0,36 ± 0,13	0,47 ± 0,24	19,6 ± 7,6
Moyenne 2014-2015	0,06 ± 0,02	0,75 ± 0,35	1,31 ± 0,57	2,84 ± 0,88	0,12 ± 0,05	7,34 ± 5,30

n.d : non déterminé

[32] Moyenne surestimée : calculée à partir de la LQ lorsque les concentrations inférieures

Bilan

Durant l'étude sur les alkylphénols (AP) et les phtalates (PAE), des analyses ont été réalisées sur des échantillons d'eaux usées provenant de têtes de réseaux et des émissaires de la station d'épuration de Seine Aval. En complément, des sédiments ont été collectées dans les bassins de dessablement afin d'y évaluer les teneurs en AP et en PAE.

Pour les eaux en tête de réseau, sur les 15 échantillons, tous les composés ont été quantifiés dans 100 % des cas, exception faite de l'octylphénol (OP), quantifié dans seulement quatre échantilllons. En comparant les concentrations obtenues en tête de réseau, c'est-à-dire directement en sortie de foyer, avec les concentrations calculées dans la partie 2 pour l'eau domestique re-constituée, des similitudes ont été mises en évidence, validant au passage la méthode de calcul ayant servi pour définir cette concentration théorique.

Les travaux dans les émissaires ont permis de mesurer les flux journaliers en AP et en PAE par équivalent-habitant et de les comparer aux flux de Bergé (2012). Il a été démontré, qu'à l'exception du DnBP, les flux en AP et PAE ont diminué entre 2011 et 2015, d'un facteur 2 à 7 en fonction des composés. Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle les faibles flux observés dans les eaux grises résultent d'une baisse des rejets de ces micropolluants depuis 2011 en raison de leur utilisation en diminution.

Pour finir, les analyses réalisées sur les sédiments provenant des bassins de dessablement ont montré de faibles teneurs, de l'ordre de quelques dixièmes de µg/g.ms, pour les AP et les PAE, à l'exception du DEHP. Ce dernier présente une teneur moyenne de 16,3 µg/g.ms, 80 fois plus élevée que celle des autres PAE.

Chapitre 4 : Abattement des AP et PAE au sein des stations d'épuration

1. Le traitement en station d'épuration

1.1. Les eaux brutes

Le Tableau 76 fournit les valeurs moyennes des paramètres généraux dans les émissaires franciliens, plus particulièrement ceux de Seine Aval, et dans les eaux brutes en entrée de station d'épuration. Tous les paramètres, à l'exception du pH, ont des valeurs dans les eaux urbaines résiduaires de l'agglomération parisienne supérieures à la réglementation française pour pouvoir être rejetées sans traitement des eaux dans le milieu naturel. En effet, les analyses ont montré des valeurs entre 4 fois (DCO) et 8 fois plus élevées (DBO_5) que les valeurs réglementaires fournies par l'arrêté du 21 juillet 2015 (*cf.* Chapitre 1 de cette partie). Les données du Tableau 76 permettent de comparer la qualité des eaux usées dans les émissaires avec celle dans les eaux en entrée de station d'épuration (avant prétraitement). A part une légère baisse des MES, toutes les valeurs sont similaires dans ces eaux usées. Le transport dans les émissaires a donc très peu d'impact sur la qualité des eaux usées.

Globalement, les résultats se situent dans les ordres de grandeur de ceux observés dans la littérature (González et al., 2007, Sun et al., 2008, Puig et al., 2010, Gao et al., 2014) pour les eaux brutes en entrée de station (*cf*. Tableau 49). Cependant les moyennes de deux paramètres se démarquent légèrement ; le NTK et le P_{tot} présentent des valeurs plus élevées dans les eaux de Seine Centre par rapport à la littérature. Dans notre étude, la moyenne du NTK était de 49,3 mgN/l alors que la moyenne la plus importante dans la littérature était de 43 mgN/l (Dargnat et el., 2009) soit 20 % plus faible. Pour le Ptot, la moyenne pour Seine Centre était de 5,3 mgP/l contre 4,3 mgP/l (Sun et al., 2008) dans la littérature. Cependant, considérant les plages de valeurs, il est raisonnable d'estimer que ces valeurs sont similaires.

Tableau 76 : Concentration moyenne (+ écart type) pour les eaux usées dans les émissaires de Seine Aval et en entrée de station d'éuration de Seine Centre

	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	P_{tot} (mgP/l)
Emissaires	7,9 ± 0,1	271 ± 106	542 ± 110	200 ± 43	55,6 ± 7,.3	6,0 ± 0,7
Entrée station	8,1 ± 0,1	226 ± 20	515 ± 60	202 ± 22	49,3 ± 3,3	5,3 ± 0,5

Le Tableau 77 donne les concentrations obtenues dans les émissaires et en entrée de station d'épuration pour les AP et PAE. Contrairement aux paramètres généraux, des disparités sont visibles entre les concentrations en AP et en PAE dans ces deux compartiments. Le BBP possède des concentrations similaires dans les émissaires et en entrée de STEP de l'ordre de 0,40 µg/l. Les concentrations en NP et DEHP diminuent d'un facteur 2 entre les émissaires et les eaux brutes en entrée de station d'épuration alors qu'au contraire les concentrations en DEP augmentent d'un facteur 2. Pour compléter cette comparaison, la répartition des AP et des PAE entre les phases dissoute et particulaire ainsi que les teneurs en AP et PAE dans les MES ont été étudiées (Tableau 77). Ces deux paramètres sont identiques dans les deux compartiments du réseau d'assainissement. Par rapport à la littérature (Tan et al., 2007, Jackson et Sutton, 2008, Clara et al., 2010, Deblonde et al., 2011 et Bergé et al., 2013a), les concentrations obtenues dans les eaux brutes de Seine Centre étaient, à l'exception du DEP, dans la moyenne, plus généralement dans la fourchette basse.

Tableau 77 : Concentrations (en µg/l) et teneurs (e µg/g.ms) en AP et PAE dans les émissaires de Seine Aval et en entrée de station d'éuration de Seine Centre (moyenne ± écart-type)

		OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Emissaires	Concentration totale	0,22 ± 0,10	2,62 ± 1,41	4,87 ± 2,09	0,40 ± 0,41	25,0 ± 11,2
	% dissout	n.d	66 ± 22 %	97 ± 1 %	64 ± 16%	47 ± 30 %
	Teneurs (en µg/g.ms)	n.d	3,06 ± 1,93	0,64 ± 0,77	0,50 ± 0,36	52,0 ± 34,9
Entrée station	Concentration totale	< LQ	1,34 ± 0,21	8,29 ± 0,51	0,50 ± 0,11	12,1 ± 2,4
	% dissout	n.d	68 ± 8 %	99 ± 0 %	53 ± 8%	18 ± 11 %
	Teneurs (en µg/g.ms)	n.d	1,94 ± 0,52	0,45 ± 0,13	1,07 ± 0,30	44,3 ± 4,3

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

1.2.Le Pré-traitement

Le système de prétraitement de Seine Centre est composé de trois étapes. La première étape consiste en un dégrillage afin de retirer les matériaux grossiers. Deux types de grilles sont utilisés à la suite. Les premières grilles sont appelées des pré-grilles et ont pour caractéristique un espacement de 40 mm. Les grilles suivantes sont plus fines et possèdent un espacement de 15 mm (données SIAAP[33]). Pour finir, une étape de dessablement et de déshuilage est mise en place. Le prétraitement n'a pas forcément pour rôle d'épurer les eaux usées mais plutôt de contribuer à un meilleur rendement épuratoire des traitements primaire et secondaire ainsi que la protection des équipements comme les pompes. Ce principe se confirme en étudiant les données fournies par le Tableau 78 représentant les valeurs moyennes des paramètres généraux en entrée et en sortie du prétraitement. Dans l'ensemble, les valeurs des paramètres sont les mêmes en entrée et en sortie ce qui nous indique aucun abattement pour les paramètres généraux. Les abattements fournis dans le Tableau 78 et dans les autres tableaux de ce chapitre ont été calculés selon la formule suivante :

$$\text{Abattement} = 100 \times \frac{[\text{Entrée}] - [\text{Sortie}]}{[\text{Entrée}]}$$

Tableau 78 : Abattement des paramètres généraux au niveau du prétraitement

	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	P_{tot} (mgP/l)
Eaux brutes	8,1 ± 0,1	226 ± 20	515 ± 60	202 ± 22	49,3 ± 3,3	5,3 ± 0,5
Eaux prétraitées	n.d	259 ± 26	544 ± 36	207 ± 14	49,7 ± 3,0	5,4 ± 0,3
Abattement (en %)	n.d	-16 ± 19	-6 ± 7	-3 ± 5	-1 ± 8	-2 ± 7

n.d : non déterminé

Pour la première fois, il est possible de suivre l'évolution des concentrations en micropolluants entre l'entrée et la sortie du prétraitement à l'échelle d'une station d'épuration de la taille de Seine Centre. Le Tableau 79 synthétise les concentrations mesurées pour les AP et APE. Aucune tendance ne se dégage vraiment puisque certains composés voient leur concentration diminuer (BBP : de 0,50 à 0,42 µg/l et DEHP : de 12,1 à 9,63 µg/l) alors que d'autres les voient augmenter (NP de 1,34 à 1,72 µg/l et DEP de 8,29 à 9,40 µg/l). Toutefois les abattements observés, compris entre - 26 % et 18 % sont proches de la variabilité observée tant en entrée qu'en sortie d'ouvrage. En d'autres termes, il semble que le prétraitement n'a pas d'incidence significative sur les niveaux observés malgré l'élimination des graisses pour lesquelles ces différents polluants ayant des LogKow élevés auraient pu avoir une certaine affinité et donc être pré-extraits.

[33] source http://www.siaap.fr/ consulté le 10/09/2015

Tableau 79 : Concentrations des AP et des PAE ainsi que leur abattement au niveau du prétraitement (en µg/l)

		OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Eaux brutes	Conc. totale (µg/l)	< LQ	1,34 ± 0,21	8,29 ± 0,51	0,50 ± 0,11	12,1 ± 2,4
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	1,94 ± 0,52	0,45 ± 0,13	1,07 ± 0,30	44,3 ± 4,3
Eaux prétraitées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	1,72 ± 0,58	9,40 ± 4,65	0,42 ± 0,15	9,63 ± 2,0
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	1,38 ± 0,84	0,64 ± 0,55	0,63 ± 0,34	30,4 ± 10,9
Abattement moyen (en %)		n.d	-26 ± 24	-12 ± 48	17 ± 19	18 ± 26

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

1.3.Le traitement primaire

Le traitement primaire a pour objectif principal l'abattement des matières en suspension. Afin d'augmenter l'abattement des MES, l'injection d'un coagulant et d'un floculant est nécessaire comme c'est le cas pour Seine Centre. Le Tableau 80 fournit les informations sur l'efficacité du traitement primaire observée lors de nos campagnes ainsi que les résultats obtenus par Gilbert-Pawlik (2011) et Bergé (2012) sur cette même station lors de campagnes en 2010 et 2012, respectivement. D'après ce tableau, il est possible de noter que les valeurs des paramètres généraux en entrée de traitement primaire sont similaires entre 2012 (Bergé, 2012) et 2015. La qualité des eaux semble donc avoir peu évolué depuis 2011.

Ainsi, 87 % des MES sont abattues lors du traitement primaire. La concentration en MES est alors de 34 mg/l en valeur moyenne. Des résultats similaires ont déjà été obtenus sur Seine Centre par Gilbert-Pawlik (2011) avec des abattements compris entre 89 et 96 % ainsi que par Bergé (2012) avec des abattements compris entre 75 et 91 %. De même pour le Ptot, l'abattement observé est de 69 %, il passe de 5,4 mgP/l à 1,7 mgP/l. Il n'est cependant pas possible de comparer ces abattements avec les campagnes de 2010 (Gilbert-Pawlik, 2011) et Bergé (2012) qui ne fournissent pas d'information sur ce paramètre. Parallèlement, l'abattement des MES a une conséquence directe sur l'abattement de la DCO. Elle est diminuée de 67 % passant de 544 mgO2/l en entrée à182 mgO2/l en sortie du traitement primaire. Les campagnes que nous avons étudiées pour l'abattement des micropolluants en STEP sont donc représentatives du comportement de la station Seine Centre par temps sec et pourront donc être généralisées.

Tableau 80 : Abattement des paramètres généraux au niveau du traitement primaire

		pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	DBO_5 (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	P_{tot} (mgP/l)
Cette étude	Eaux prétraitées	n.d	259 ± 26	544 ± 36	207 ± 14	49,7 ± 3,0	5,4 ± 0,3
	Eaux décantées	7,9 ± 0,0	34 ± 8	182 ± 14	n.d	40,7 ± 2,1	1,7 ± 0,2
	Abattement moyen (en %)	n.d	87 ± 3	67 ± 3	n.d	18 ± 5	69 ± 4
Gilbert-Pawlik (2011)	Abattement moyen (en %)	n.d	89 - 96	45 - 65	45 - 65		
Bergé (2012)	Eaux prétraitées	n.d	318 ± 63	495 ± 93	234 ± 34	53 ± 1,6	n.d
	Abattement moyen (en %)	n.d	74,8 - 90,7	54,0 – 70,8	49,5 - 76;5	9,3 - 24,0	n.d

n.d : non déterminé

Qu'il s'agisse d'une simple décantation physique ou d'une décantation physico-chimique lamellaire comme à Seine Centre, Zolfaghari et al. (2014) ont montré qu'en plus d'abattre les MES, le traitement primaire permet une diminution dans les eaux des polluants organiques ou inorganiques associés au MES. Ceci a été mis en évidence sur Seine Centre par Bergé et al. (2012). Les

concentrations mesurées lors de ce travail en AP et en PAE en entrée et en sortie du traitement primaire sont fournies dans le Tableau 81.

Comme pour Bergé (2012), trois comportements différents pour les AP et PAE se distinguent :

- le DEP, le composé avec le Kow le plus faible, n'est pas abattu lors du traitement primaire. Bergé et al. (2012) observaient un abattement très faible voisin de 14 %.

- Le BBP est abattu à hauteur de 20 %. Ce résultat est en contradiction avec les observations de Bergé et al. (2012) sur Seine Centre en 2011, qui avaient noté un abattement de 62 %, et de Dargnat et al. (2009) qui sur Seine Aval avaient obtenu un abattement de 81 % pour le BBP. Désormais, les concentrations de BBP en entrée de traitement sont de 0,42 µg/l contre 1,54 µg/l pour Bergé (2012). Malgré un abattement moindre, les concentrations en sortie de traitement primaire demeurent plus faibles en 2015 (0,30 µg/l) qu'en 2011 (0,51 µg/l). Cependant, malgré ces différences il est possible de noter que l'évolution de la répartition dissout-particulaire est similaire entre 2012 et 2015. Bergé (2012) a démontré une augmentation de la fraction dissoute passant de 50 % à 70 % alors que dans ces travaux, la fraction dissoute passe de 64 % (± 10 %) à 77 % (± 1 %) (cf. Figure 59).

- Enfin, la dernière tendance concerne le NP et le DEHP. Ces composés, avec des logKow de 4,5 et 7,5 respectivement, sont fortement abattus par le traitement primaire. En effet, les concentrations en NP passent de 1,72 µg/l à 0,7 µg/l en sortie, soit un abattement de 57 %. Le DEHP présente un rendement similaire moyen avec un abattement de 62 %. Ces données sont en accord avec Dargnat et al. (2009) et Bergé et al. (2012), pour qui les abattements étaient compris entre 53 % et 69 % pour le DEHP et d'environ 50 % pour le NP (Bergé et al., 2012).

Tableau 81 : Concentrations des AP et des PAE et leur abattement au niveau du traitement primaire

		OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Eaux prétraitées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	1,72 ± 0,58	9,40 ± 4,65	0,42 ± 0,15	9,63 ± 2,0
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	1,38 ± 0,84	0,64 ± 0,55	0,63 ± 0,34	30,4 ± 10,9
Eaux décantées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	0,70 ± 0,11	9,20 ± 0,79	0,30 ± 0,02	3,50 ± 0,4
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	3,51 ± 1,30	2,49 ± 0,29	2,36 ± 0,29	91,8 ± 25,1
Abattement moyen (en %)		n.d	57 ± 14	-16 ± 56	20 ± 38	62 ± 12

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

Bergé (2012) souligne que les abattements sont directement liés à la proportion particulaire du composé suivi. Ainsi, il mentionne le cas particulier du DnBP pour lequel il a observé une augmentation de l'abattement entre ses première et troisième campagnes, qui était corrélée à l'augmentation de la fraction particulaire de ce composé. La Figure 59 présente les évolutions des répartitions des AP et PAE entre phases dissoute et particulaire en entrée et en sortie du traitement primaire pour nos campagnes. Globalement, la proportion dans la phase dissoute augmente entre entrée et sortie. Ce phénomène s'explique par des abattements plus importants pour la phase particulaire pour le NP, le DEP, le BBP et le DEHP (61 %,34 %, 45 % et 63 %, respectivement) que dans la phase dissoute (55%, 0 %, 4 % et 46 %, pour le NP, le DEP, le BBP et le DEHP, respectivement). De plus, le DEP majoritairement dissous (à plus de 95 %) en entrée du traitement primaire et donc peu affecté par la décantation physico-chimique. Enfin, les teneurs dans les MES augmentent pour le BBP et le DEHP (de 0,63 à 2,36 µg/g.ms et de 30,4 à 91,8 µg/g.ms, respectivement).

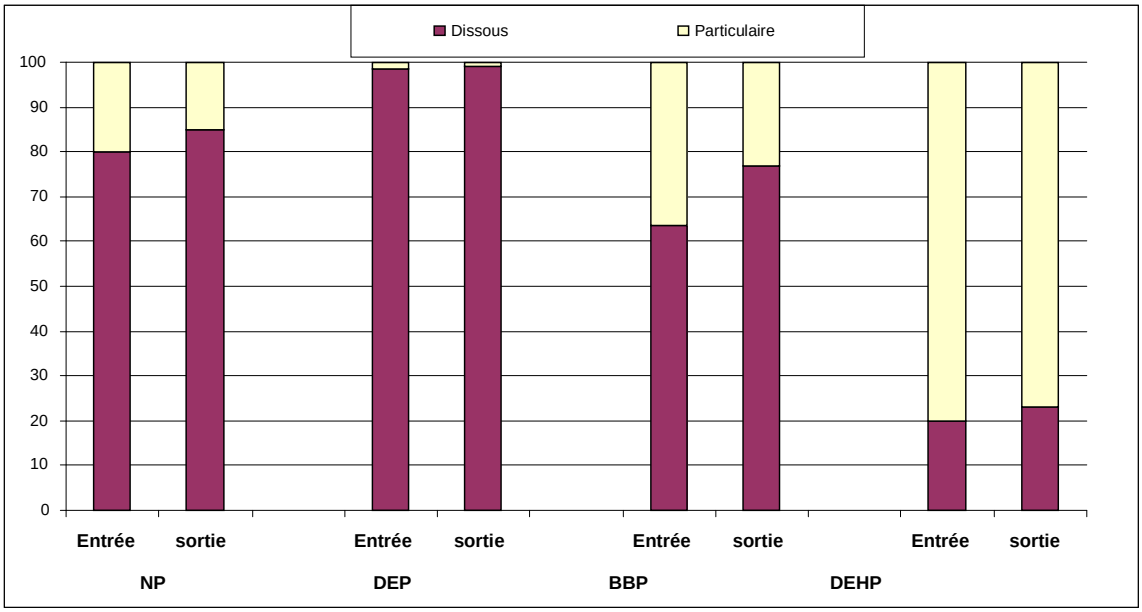


Figure 59 : Répartitions des AP et des PAE entre phases dissoute (D) et particulaire (P) en entrée et sortie de traitement primaire

1.4.Le traitement secondaire

Le Tableau 82 détaille les valeurs des paramètres généraux en entrée et en sortie des trois étages du traitement secondaire de Seine Centre ainsi que les rendements moyens observés au cours de chaque étage pour les quatre campagnes.

1.4.1.Le premier étage – la décarbonation

Le premier étage du traitement biologique est dimensionné afin d'abattre la matière carbonée des eaux décantées. Sur Seine Centre, le procédé mis en place pour le premier étage est le procédé BIOFOR®. Le principe tel que décrit par Degrémont[34] explique que « *l'effluent à traiter entre en continu par le bas du réacteur et est distribué sur toute la surface du filtre par les busettes du faux plancher. L'eau traverse alors le média filtrant, la Biolite™, qui assure la rétention des matières en suspension. La pollution carbonée et azotée est éliminée en traversant une forte concentration de biomasse à cultures fixées, laquelle est retenue par le média filtrant durant les cycles de filtration. Dans les versions aérées (pour l'enlèvement de la DBO et la nitrification) de l'air de procédé est introduit en continu dans la partie inférieure du réacteur au moyen de diffuseurs d'air Oxazur®* ».

L'abattement moyen observé pour la DCO est important (70 %) ; la DCO passe de 182 mgO_2/l à 55 mgO_2/l. Cependant, ce procédé n'a pas uniquement permis l'abattement de la DCO, les autres paramètres (MES, NTK et P_{tot}) diminuent également. Seul le NTK est faiblement affecté avec un abattement de 36 % en moyenne. Au vu de ces résultats, nous constatons qu'en sortie du premier étage du traitement biologique, les eaux décarbonées sont en accord avec la réglementation française (arrêté du 22 juin 2007) puisque les valeurs en MES étaient 5 fois inférieures aux normes en vigueur (35 mg/l), celles en DCO étant 2 fois plus basses (55 mgO_2/l dans les eaux décarbonées contre 125 mgO_2/l pour la réglementation). De même pour le P_{tot} les concentrations en sortie (0,7 mgP/l) sont inférieures à celles imposées par la réglementation (1 mgP/l).

[34] site internet : http://www.degremont-technologies.com, visité le 11/09/2015

Tableau 82 : Suivi des paramètres généraux au niveau des trois étages de la biofiltration de Seine Centre

	pH	MES (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	NTK (mgN/l)	P_{tot} (mgP/l)
1er étage					
Eaux décantées	7,9 ± 0,0	34 ± 8	182 ± 14	n.d	40,7 ± 2,1
Eaux décarbonées	7,8 ± 0,0	7 ± 1	55 ± 15	26,2 ± 5,5	0,7 ± 0,1
Abattement moyen (en %)		78 ± 5	70 ± 8	36 ± 14	61 ± 5
2e étage					
Eaux nitrifiées	7,6 ± 0	5 ± 3	23 ± 3	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Abattement moyen (en %)		31 ± 56	52 ± 11	97 ± 1	-1 ± 15
3e étage					
Eaux dénitrifiées	7,8 ± 0	3 ± 1	24 ± 1	1,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1
Abattement moyen (en %)		25 ± 43	-4 ± 14	-88 ± 23	57 ± 38
Bilan global					
Abattement moyen (en (%)		92 ± 3	87 ± 1	96 ± 1	76 ± 13

Nos travaux nous ont permis de regarder pour la première fois le comportement des AP et PAE au niveau des différents étages du traitement biologique (Tableau 83). Pour le 1er étage, il a été mis en évidence que le DEP a été le composé le plus fortement abattu avec environ 78 % de rendement moyen sur les quatre campagnes, abaissant les concentrations initiales de 9,20 µg/l à 1,88 µg/l. Ce résultat démontre l'importance du traitement biologique puisque le DEP était exclusivement sous forme dissoute. Cependant, il est probable que l'abattement de 78 % des MES a aussi permis l'abattement de composés hydrophobes comme le DEHP. En effet, ce phtalate était présent à une concentration de 3,50 µg/l en entrée de traitement et seulement à 1,11 µg/l en sortie soit un rendement moyen de 69 %. Le BBP a aussi été partiellement éliminé lors de ce procédé (rendement ≥ 43 %). Il s'agit d'un rendement minimum car il n'est pas possible de quantifier avec précision cette baisse puisque les concentrations en sortie de traitement étaient inférieures à la LQ. Par conséquent, le rendement a été calculé en prenant la valeur de la LQ (0,17 µg/l) comme valeur de sortie. Ces forts abattements pour les PAE n'ont pas été observés pour le NP. En effet, les concentrations de ce composé ont diminués de seulement 18 %. Les conditions du premier étage ne sont pas favorables à sa dégradation.

Tableau 83 : Suivi des concentrations en AP et en PAE au niveau des trois étages de la biofiltration de Seine Centre

		OP	NP	DEP	BBP	DEHP
1er étage						
Eaux décantées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	0,70	9,20	0,30	3,50
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	3,51 ± 1,30	2,49 ± 0,29	2,36 ± 0,29	91,8 ± 25,1
Eaux décarbonées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	0,58	1,88	< LQ	1,11
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	n.d	14,7 ± 6,8	n.d	69,5 ± 25,0
Abattement moyen (en %)		n.d	18	78	≥ 43	69
2e étage						
Eaux nitrifiées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	0,21	0,37	< LQ	0,72
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	n.d	n.d	n.d	121 ± 97
Abattement moyen (en %)		n.d	41	57	n.d	38
3e étage						
Eaux dénitrifiées	Conc. totale (µg/l)	< LQ	0,32	0,26	< LQ	0,66
	Teneurs (µg/g.ms)	n.d	n.d	n.d	n.d	127 ± 62
Abattement moyen (en %)		n.d	-5	26	n.d	16
Bilan global						
Abattement moyen (en %)		n.d	54	97	≥ 43	81

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

1.4.2. Le deuxième étage – la nitrification

Le deuxième étage du traitement biologique consiste en une nitrification de la matière azotée, il s'appuie sur un ouvrage de type Biostyr™. Selon Véolia[35], son concepteur, le Biostyr™ est un procédé permettant d'éliminer la pollution dans un ouvrage compact, capable d'éliminer les pollutions carbonée (DCO et DBO) azotée (NH_4^+ et NO_3^-) et particulaire (MES). Les informations sur les paramètres généraux présentées dans le Tableau 82 indiquent très clairement que l'objectif premier de cet étage est atteint puisque 97 % du NTK a été abattu conduisant à une concentration en sortie d'étage de 0,8 mgN/l. Cependant, l'azote global dans les eaux nitrifiées reste toujours supérieur aux seuils réglementaires. En effet, comme l'azote a été nitrifié, la concentration moyenne en nitrates passe de 6,7 mgN/l à 26 mgN/l. La nitrification n'explique pas à elle seule cette baisse de NTK. En effet, le bilan massique sur l'azote montre une diminution de 55,7 mgN/l à 27,2 mgN/l. Une partie de l'azote a certainement été utilisée par la biomasse. L'azote n'est pas le seul paramètre impacté au niveau de ce deuxième étage ; la DCO continue à baisser pour atteindre 23 mgO_2/l soit environ 50 % d'abattement. De même pour les MES qui diminuent de 31 %. Aucune variation significative n'est en revanche notée pour le phosphore.

Pour les alkylphénols et les phtalates (Tableau 83), le temps de séjour dans le deuxième étage permet une diminution de leur concentration. Le DEP est encore le composé le mieux abattu avec un rendement moyen de 57 %. Conséquence de ce nouvel abattement, le DEP n'est plus le phtalate prioritaire en sortie d'ouvrage, c'est désormais le DEHP (abattu à 38 %) avec une concentration de 0,72 µg/l contre 0,37 µg/l pour le DEP. Le NP quant à lui présente un abattement similaire à celui du DEHP voisin de 40 %. Les concentrations en OP et BBP sont inférieures à la LQ en sortie du deuxième étage.

1.4.3. Le troisième étage – la dénitrification

Le dernier étage de la biofiltration est constitué de BIOFOR®. Il a pour objectif la dénitrification des eaux usées. Cependant, durant cette étape, il n'y a pas d'injection d'O_2 pour favoriser la dénitrification qui ne peut se dérouler qu'en anoxie. Par contre, il est indispensable de fournir une source de carbone nécessaire à la biomasse. Par conséquent, un ajout de méthanol est réalisé. En observant les résultats du Tableau 82 pour les paramètres généraux, plusieurs tendances se dégagent. Les MES continuent de diminuer pour atteindre 3 mg/l en sortie d'ouvrage. De même pour Ptot dont la concentration en sortie est de 0,4 mgP/l. Malgré l'ajout de méthanol, la DCO est peu affectée, les concentrations en entrée et sortie du troisième étage sont identiques (≈ 25 mgO_2/l). La différence majeure concerne le NTK dont la concentration moyenne en sortie a augmenté pour atteindre 1,5 mgN/l. Cette légère augmentation s'accompagne d'une forte baisse en nitrates, ces derniers passent de 26,0 à 3,0 mgN/l. La concentration en azote global suit la même tendance : diminuant de 26,9 mgN/l à 5,8 mgN/l.

Pour les alkylphénols et les phtalates (Tableau 83), à l'instar du deuxième étage il ressort un faible impact sur les niveaux observés. Dans l'ensemble, les valeurs en entrée et en sortie du troisième étage sont du même ordre de grandeur ; les abattements observés se rapprochent de l'incertitude de mesure et ne sont donc pas significatifs. Les conditions d'anoxie ne favoriseraient donc pas la dégradation biologique de ces deux familles de polluants. Concernant le NP, une autre hypothèse est envisageable, comme évoqué dans la première partie de ce manuscrit, les NPEO sont dégradés en NP

[35] site internet : http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/fr, visité le 11/09/2015

dans des conditions anaérobies. Il est donc possible que l'abattement des NP soit équivalent à la dégradation des NPEO résiduels en NP. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de suivre les NPEO en entrée et sortie des trois étages de Seine Centre ce qui n'a pas été possible durant ce travail.

1.4.4. Bilan du traitement secondaire

Comme l'indique les données du Tableau 82 pour les paramètres généraux, le traitement secondaire permet un fort abattement de tous les paramètres étudiés, compris entre 76 % pour le P_{tot} et 96 % pour le NTK. Les valeurs moyennes en sortie de traitement sont ainsi de 3 mg/l pour les MES, de 24 mgO2/l pour la DCO, de 1,5 mgN/l pour le NTK et de 0,4 mgP/l pour le Ptot. Bergé (2012) avait obtenu des résultats très similaires aux nôtres en termes d'abattement : 75 % pour la DCO, de 87 % pour les MES et de 96 % pour le NTK.

Le Tableau 83 nous fournit les abattements pour les micropolluants à l'échelle de l'ouvrage. Ainsi, il apparaît que les composés sont de moyennement (54 % pour le NP) à fortement abattus (97 % pour le DEP et 81% pour le DnBP). Pour le BBP, du fait de concentrations inférieures à la LQ en sortie de traitement, il n'a pas été possible de définir exactement son abattement, cependant il est possible d'affirmer qu'au minimum 43 % du BBP présent en entrée du traitement secondaire a été abattu. Le fort abattement pour le DEP, qui passe de 9,20 µg/l en entrée à 0,26 µg/l en sortie, confirme que le traitement biologique permet un bon abattement des composés dissous. Cependant le traitement biologique s'avère également efficace aussi pour des composés hydrophobes tels que le DEHP. Ce dernier a vu sa concentration diminuer de 3,50 µg/l à environ 0,66 µg/l en moyenne. Ainsi, près de 90 % de la charge en phtalates ont donc été abattus. Pour les alkylphénols, seul le NP a pu être quantifié durant ces travaux. Ce composé présente une diminution plus faible que les phtalates de l'ordre de 54 %. En comparant nos résultats à ceux de la littérature, les abattements obtenus durant le traitement secondaire de Seine Centre sont supérieurs à ceux de la bibliographie. Ce résultat est surtout flagrant pour les PAE avec des abattements de 97 % pour le DEP et de 81 % pour le DEHP. Pour le DEP, seuls Gao et al. (2014) ont obtenu des abattements supérieurs à 90 % alors que les autres travaux (Dargnat et al., 2009, Cases et al., 2011, Bergé, 2012) citent des valeurs comprises entre 59 % et 87 %. L'abattement de 87 % provient de l'étude réalisée sur la station de Seine Centre par Bergé et al. (2012) en 2011. Pour le DEHP, seuls Bergé et al. (2012) ont observé un abattement supérieur à 80 % ; sur les autres stations d'épuration étudiées dans le chapitre 2 (Tableau 53), les rendements étaient compris entre 40 et 76 %. Pour les alkylphénols, les abattements obtenus dans le cadre de cette étude sont inférieurs à ceux de la littérature. En effet, Cases et al. (2011) mentionnent des abattements d'environ 70 % pour le NP sur des stations d'épuration espagnoles alors que Bergé et al. (2012) rapportent des valeurs de 82 % pour le NP.

Au cours du traitement secondaire, la répartition des AP et des PAE entre les phases dissoute et particulaire a été étudiée. En sortie du traitement primaire, une augmentation de la fraction dissoute a été observée. Comme l'un des objectifs du traitement secondaire est de s'attaquer à la pollution dissoute, il est probable que la fraction dissoute des AP et des PAE devrait diminuer en sortie de traitement secondaire. La Figure 60 fournit l'évolution des répartitions dissous-particulaire à l'échelle des différents étages du traitement secondaire. Pour le NP et le DEP, nous remarquons une diminution progressive de la contribution de la fraction dissoute à la charge totale. Ce phénomène est plus marqué pour le DEP dont la proportion dissoute passe de 99 % en entrée de traitement secondaire à 62 % en sortie. Cette tendance n'a pas été observée pour tous les composés. Le DEHP,

en effet, présente un comportement opposé avec, globalement, une augmentation de sa fraction dissoute au cours du temps.

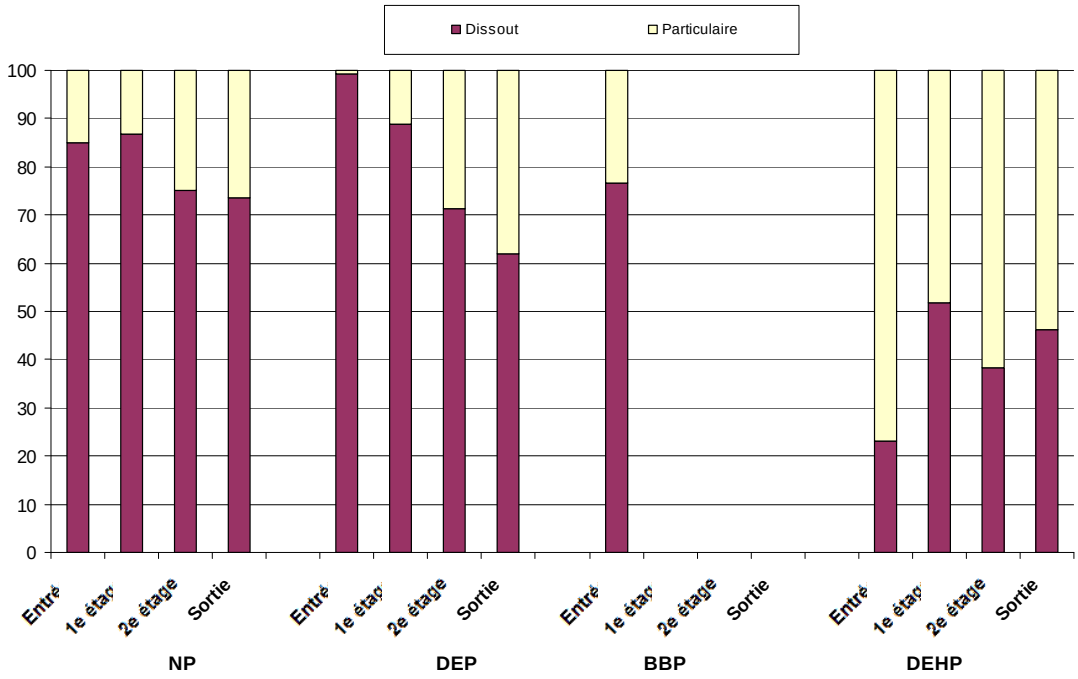
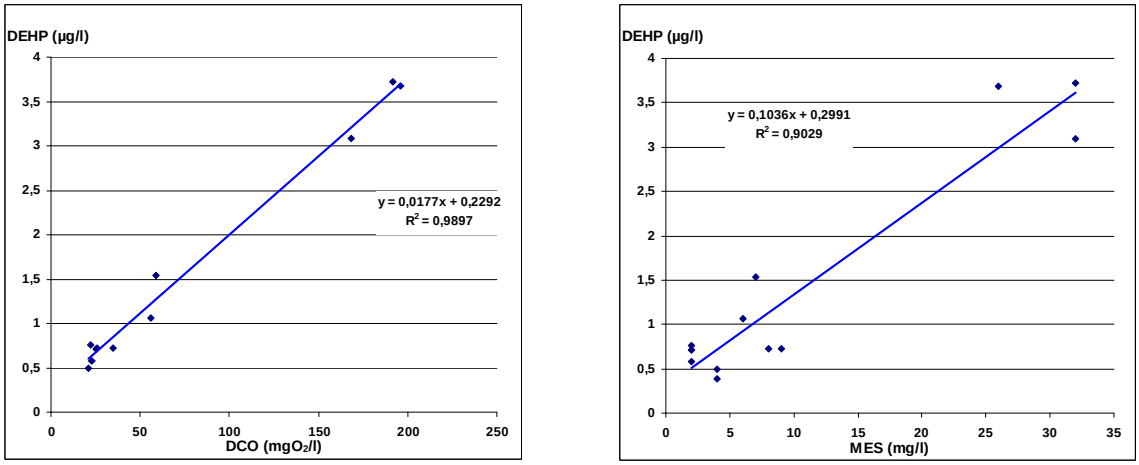


Figure 60 : Evolution des répartitions dissous-particulaire des AP et des PAE au cours des différents étages du traitement secondaire

En étudiant en détail les abattements des PAE et des paramètres globaux lors de chaque étape du traitement biologique, nous notons que le DEP est exclusivement abattu dans les deux premiers étages, c'est-à-dire lorsque la matière carbonée est la plus abattue. Une tendance similaire se dégage pour le DEHP qui est principalement particulaire. Comme le montre la Figure 61, il existe une corrélation entre les concentrations du DEHP et les MES (R^2=0,90) mais aussi avec la DCO (R^2=0,99). Ces observations sont à confirmer mais elles pourraient permettre de déterminer l'abattement du DEHP en se basant sur l'évolution des MES ou de la DCO.



a) DEHP = f(DCO) b) DEHP = f(MES)

Figure 61 : Suivi des concentrations du DEHP en fonction a) de la DCO et b) des MES pour les différents étages du traitement secondaire

1.5.Bilan sur la filière eau « conventionnelle »

Sur la base des informations produites sur le comportement des alkylphénols et phtalates au sein de Seine Centre, il est possible d'établir un bilan sur l'efficacité d'une filière eau « conventionnelle ». Le terme « conventionnelle » renvoie aux traitements mis en œuvre sur la filière à savoir un prétraitement suivi de traitements primaire et secondaire. Lorsque nos expérimentations ont été réalisées, un traitement tertiaire (par charbon actif) était à l'essai sur Seine Centre. Toutefois, il a été possible de prélever des eaux en sortie du traitement secondaire, à savoir un mélange d'eaux provenant des deuxième et troisième étages, c'est ce point qui est considéré comme « sortie de la STEP » dans ce chapitre. Le Tableau 84 regroupe les valeurs seuils de la réglementation (arrêté du 21 juillet 2015) et celles des paramètres généraux mesurées sur Seine Centre hors traitement tertiaire. Très clairement, la filière « conventionnelle » mise en place à Seine Centre permet de respecter la réglementation en vigueur à l'exception de l'azote global qui, en moyenne, sur les quatre campagnes de notre suivi, est légèrement supérieur en sortie : 13 mgN/l contre les 10 mgN/l règlementaires, mais l'abattement est lui supérieur aux 70 % attendus. Ce résultat est en accord avec les bilans d'exploitation mis en ligne par le SIAAP[36], qui montrent des abattements pour l'azote global du même niveau (72 %). Plus généralement, les abattements observés sont tous en accord avec ceux reportés par l'exploitant pour cette station. En comparant les valeurs en sortie de STEP du Tableau 84 et celles en sortie du troisième étage du traitement secondaire (Tableau 82), on peut remarquer que les eaux sont plus contaminées en sortie de STEP. Ceci s'explique par le fait qu'une partie des eaux sortant de nitrification est directement rejetée sans subir l'étape de dénitrification (information donnée par l'exploitant).

Tableau 84 : Réglementation et résultats obtenus sur la station de Seine Centre

Paramètres	Réglementation		Seine Centre		
	Valeurs seuils	Rendement minimum (%)	Entrée STEP	Sortie STEP	Abattement (%)
pH	6 < pH < 8,5		8,1	7,8	
DBO5 (mgO2/l)	25	80	202	2,7	99
DCO (mgO2/l)	125	75	515	20,8	96
MES (mg/l)	35	90	226	4,3	98
Zone sensible à l'eutrophisation					
Azote global (mgN/l)	10	70	50	13	73
NTK (mgN/l)			49,3	1,2	98
P_{tot} (mgP/l)	1	80	5,3	0,6	89

Bien que dimensionnée initialement pour l'abattement des paramètres généraux, Seine Centre présente une forte capacité à abattre les AP et les PAE lors du traitement des eaux usées (Tableau 85). Ainsi, toutes les concentrations en AP et en PAE étaient inférieures à 1 µg/l en sortie de STEP, conséquence d'abattements s'échelonnant de 65 % au minimum (pour le BBP) jusqu'à 98 % pour le DEP. Pour les phtalates, ces abattements sont proches de ceux habituellement observés pour ces molécules. La majeure partie des travaux (Jackson et Sutton, 2008, Clara et al., 2010, Deblonde et al., 2011, Bergé et al., 2012) mentionne des abattements supérieurs à 90 %. A l'opposé, les rendements mesurés lors du suivi de Seine Centre pour les alkylphénols, notamment le NP, sont singuliers. En effet, les 73 % d'abattement paraissent faibles par rapport à ceux de la littérature. Les abattements

[36] Tableau de bord pour Seine Centre (http://www.siaap.fr/tableau-de-bord/) consulté le 27 septembre 2015

les plus faibles relevés pour une station d'épuration équipée de traitements primaire et secondaire ont été préalablement mesurés par Samaras et al. (2013) avec 78 %. Au contraire, les études précédentes (Tableau 55) ont montré des résultats compris entre 85 et 99 % (Cogelsange et al., 2006, Tan et al., 2007, Cépedes et al., 2007, Vega-Morales et al., 2010, Bergé, 2012). Toutefois, ce moindre abattement pourrait s'expliquer par les faibles valeurs en entrée de Seine Centre. Au final, la concentration moyenne en sortie de STEP de 0,36 µg/l est parmi les plus faibles de la littérature. Cette valeur est d'ailleurs proche des Normes de Qualité Environnementale imposées par l'Union européenne de 0,3 µg/l. Ceci est intéressant d'un point de vue environnemental puisque ces concentrations en NP auront un faible impact sur le milieu récepteur car elles seront diluées par les eaux de la Seine. Concernant le DEHP, les concentrations en sortie de STEP (0,57 µg/l) sont inférieures aux NQE de 1,3 µg/l avant rejet en Seine.

Tableau 85 : Concentrations des AP et des PAE (en µg/l) et leur abattement au sein de Seine Centre

	OP	NP	DEP	BBP	DEHP
Entrée STEP	< LQ	1,34 ± 0,21	8,29 ± 0,51	0,50 ± 0,11	12,1 ± 2,4
Sortie STEP	< LQ	0,36 ± 0,08	0,18 ± 0,01	< LQ	0,57 ± 0,13
Abattement moyen (en %)	n.d	73 ± 6	98 ± 0	≥ 65	95 ± 1
NQE	0,1	0,3			1,3

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé, NQE : Normes de Qualité Environnementale

En termes de distribution, une évolution pour les PAE a été mise en évidence entre l'entrée et la sortie de Seine Centre. La Figure 62 illustre cela. En entrée de station, le DEHP était le composé majoritaire (58 %) suivi du DEP (40 %) puis du BBP (2%). Après le prétraitement, l'ordre restait inchangé. Cependant le prétraitement a légèrement modifié les proportions relatives du DEHP (51 %) et du DEP (47%). Cette modification résulte d'un léger abattement du DEHP (18 %) alors que les concentrations en DEP se sont maintenues. La plus forte baisse dans les proportions du DEHP a été observée lors du traitement primaire. Ainsi, le traitement primaire n'a eu qu'un effet minime sur le DEP alors que plus de la moitié du DEHP a été abattue (62 %). Cette diminution a fortement modifié la distribution : le DEP devenant le PAE majoritaire (71 %) alors que le DEHP ne représentait plus que 27 %. Le BBP a baissé dans les mêmes proportions pour représenter 2% des PAE quantifiés en sortie de traitement primaire. Par la suite, il n'a plus été quantifié ; les niveaux rencontrés étant systématiquement inférieurs à la LQ. Lors des différents étages du traitement secondaire, les proportions de DEP ont régulièrement diminué jusqu'à atteindre 28 %. Le DEHP est redevenu le composé majoritaire dès la sortie de l'étape de décarbonation pour le rester dans les eaux en sortie de station d'épuration.

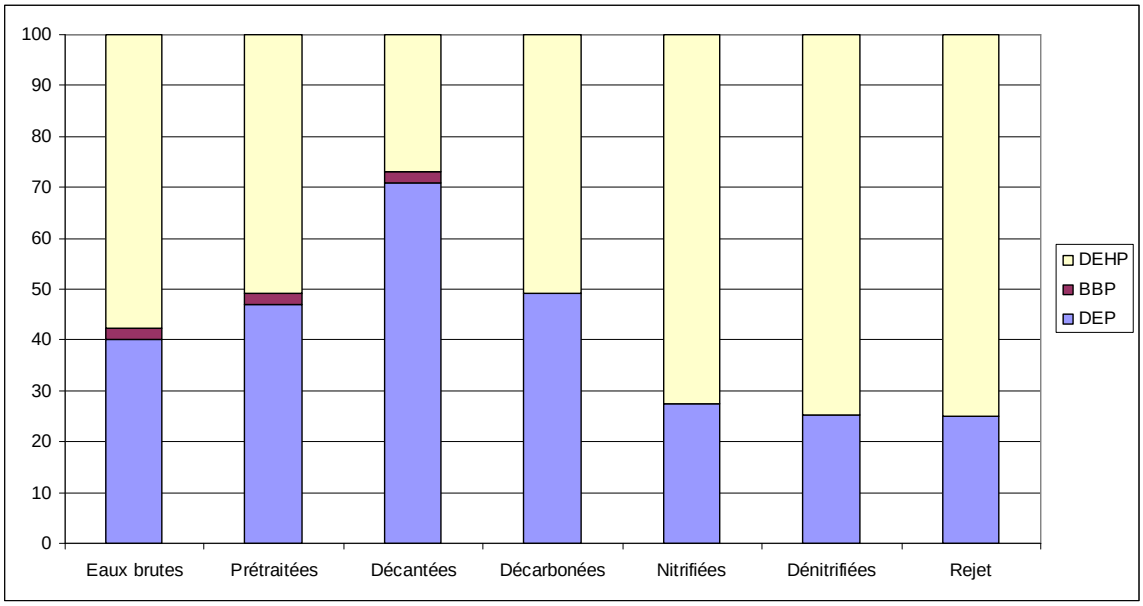


Figure 62 : Evolution de la distribution des PAE au cours des différentes étapes de traitement de Seine Centre

Le suivi du traitement secondaire a mis en évidence que la DCO pourrait être un bon indicateur de l'évolution du DEHP. La Figure 63 fournit les valeurs du DEHP en fonction de la DCO pour les différents points de prélèvements de Seine Centre. Il semble que la généralisation soit possible en raison de la corrélation (R^2=0,9875) qui subsiste entre DCO et DEHP tout au long de la filière « conventionnelle ».

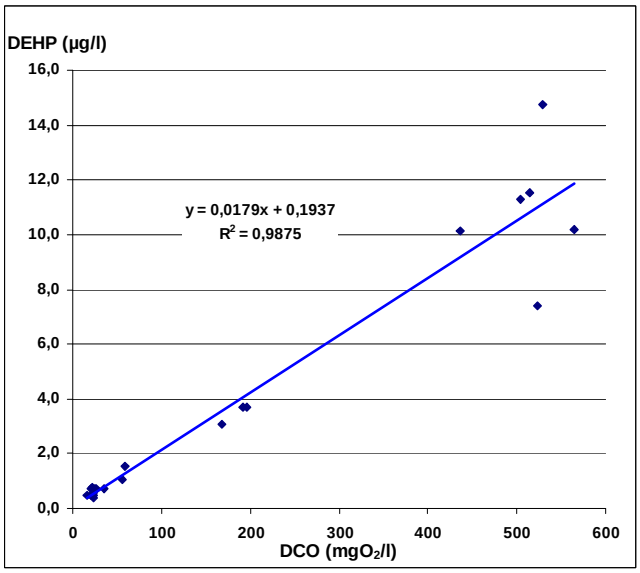


Figure 63 : Corrélation entre la concentration de DEHP et la DCO

Comme déjà évoqué, nos travaux ont permis de confirmer que Seine Centre contribuait à l'abattement des alkylphénols et phtalates. Les flux éliminés de la file eau lors des traitements primaire et secondaire ont été calculés en s'appuyant sur la formule suivante :

$$Flux_i \text{ (kg/j)} = \text{Débit moyen journalier (l/j)} \times \{[i]_{\text{entrée STEP}} - [i]_{\text{sortie STEP}}\} \text{ (kg/l)}$$

Les flux calculés sont très variables d'un composé à l'autre en lien avec les niveaux observés dans les eaux. Logiquement, le BBP présente le flux le plus faible avec 0,08 kg/j, suivi du NP avec 0,25 kg/j. Les

deux autres PAE ont des flux plus importants allant de 1,95 kg/j (DEP) jusqu'à 2,78 kg/j (DEHP). Toutefois, il reste une interrogation sur le mode d'élimination de ces molécules : sont-elles dégradées, avec formation de métabolites, ou transférées vers les boues ? Afin de répondre à cette question, la file « boue » a été étudiée, elle est l'objet du chapitre « Alkylphénols et phtalates dans les boues ».

2. Le traitement tertiaire – procédé CarboPlus®

En collaboration avec les équipes du SIAAP, de la SAUR et du Leesu, un prototype du procédé CarboPlus® a été mis en place sur Seine Centre. Ce dernier avait une capacité de traitement de 50 m3/h et ses performances ont été évaluées pendant deux ans à partir de juin 2013. Deux types de charbons actifs ont été testés : un charbon actif en poudre (CAP), d'un diamètre compris entre 15 et 35 µm, et un charbon actif en micro-grain (CAµG), d'un diamètre compris entre 300 et 500 µm (Rocher et al., 2015). Les campagnes se sont déroulées en trois phases : i) l'étude du CAP au cours de 6 campagnes de prélèvements durant les mois de novembre et décembre 2013, ii) l'étude du CAµG à une concentration de 20 g/m3 durant 4 campagnes entre avril et septembre 2014, et iii) l'étude du CAµG à une concentration de 10 g/m3 durant 4 campagnes entre décembre 2014 et février 2015.

Les résultats des campagnes sur le CAP sont donnés dans le Tableau 86. En comparant les résultats en sortie de STEP entre les campagnes de mars-avril 2015 (Tableau 85) avec celles en entrée de traitement tertiaire durant les mois de novembre et de décembre 2013, les valeurs obtenues fin 2013 sont plus importantes que celles de 2015, de 2 fois plus élevées pour le NP jusqu'à 5 fois plus élevées pour le DEP. Ces différences pourraient s'expliquer soit parce que les concentrations en entrée de STEP étaient plus élevées en 2013 par rapport à 2015, hypothèse probable au vue de l'évolution des concentrations en AP et en PAE dans les émissaires parisiens au cours des dernières années, soit parce que la station d'épuration était moins performante durant les campagnes de 2013. Cette hypothèse est également possible car Seine Centre était en configuration dite « dégradée ». Cette configuration est mise en place sur Seine Centre lorsque le débit d'eau à traiter est supérieur à sa capacité nominale. Dans cette configuration, les étapes de biofiltration ne sont plus branchées en série mais en parallèle impliquant ainsi un traitement du carbone et une nitrification plus faibles qu'en configuration « classique ». Il est donc possible que ces abattements plus faibles du carbone et de l'azote s'accompagnent aussi d'une baisse des abattements des AP et des PAE (Mailler, 2015).

Durant ces six premières campagnes, les AP et les PAE ont présenté des abattements entre faibles (18 % pour le DnBP et 23 % pour le DEHP) et moyens (36 % pour le DEP et 49 % pour le NP). Malgré tout, le CAP pourrait être une technique employée afin d'affiner l'épuration des eaux usées pour les AP et les PAE. Cependant, en étudiant les concentrations en AP et en PAE en sortie de STEP par rapport aux campagnes de 2015, nous remarquons qu'à l'exception du NP, avec des concentrations similaires (0,40 µg/l en sortie de CarboPlus® et 0,36 µg/l en sortie de STEP sans CarboPlus®), les concentrations en sortie du traitement tertiaire restent supérieures aux concentrations dans les rejets de Seine Centre en 2015. Par conséquent, il serait intéressant de s'assurer de l'efficacité du procédé avec des concentrations plus faibles en AP et en PAE.

Tableau 86 Concentrations en AP et PAE (en µg/l) et abattements par le traitement tertiaire avec du CAP à 10 g/m^3

	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Entrée traitement	< LQ	0,87	1,02	1,40	< LQ	2,07
Sortie traitement	< LQ	0,40	0,57	1,19	< LQ	1,60
Abattement moyen (en %)	n.d	49	36	18	n.d	23

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

A la suite des travaux sur le CAP, des études sur le CAµG ont été réalisées. D'après Mailler (2015), l'utilisation du CAµG auraient plusieurs avantages :

- Un maintien du lit plus simple ;
- Un affranchissement de l'ajout de réactifs ($FeCl_3$ et polymère) ;
- Un charbon actif recyclable et réactivable, diminuant ainsi les déchets du procédé ;
- Une utilisation du CAµg plus longue (le CAP doit être renouvelé tous les 5 à 7 jours alors que le CAµG peut rester plusieurs mois dans le pilote).

Le Tableau 87 fournit les abattements obtenus avec l'utilisation du CAµG. Les abattements obtenus sont faibles allant de -38 % pour le DEHP jusqu'à 26 % pour le NP. Concernant la comparaison entre l'utilisation de CAµG à 20 g/m^3 et 10 g/m^3, seuls les abattements du NP et du DEHP peuvent être comparés du fait des faibles valeurs en entrée et en sortie du traitement pour le DEP et le BBP lors des campagnes de 2015. Dans l'ensemble, l'utilisation de 10 g/m^3 de CAµG au lieu de 20 g/m^3 modifie très légèrement les abattements (DEHP) ou absolument pas (NP).

Tableau 87 : abattements moyens des AP et PAE par le traitement tertiaire avec du CAµG à 20 g/m3 et 10 g/m3

Dose	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Concentration en entrée (µg/l)	< LQ	0,28	0,24	0,98	< LQ	1,12
20 g/m^3	n.d	26	15	- 2	n.d	- 29
10 g/m^3	n.d	25	n.d	n.d	n.d	-38

LQ : 0,17 µg/l, n.d : non déterminé

Les résultats sur l'abattement des AP et des PAE par l'utilisation de CAP et CAµG montrent que le CAP donnerait de meilleurs résultats que le CAµG. Cependant lors des différentes campagnes, les concentrations en AP et en PAE en entrée de traitement étaient plus importantes lors de l'utilisation du CAP. Or afin de valider avec certitude les capacités des deux charbons actifs, il aurait été préférable d'avoir les mêmes niveaux en entrée de process. En outre, un choix devra être réalisé par les gestionnaires de la station entre les performances d'abattement sur les AP et les PAE plus élevées pour le CAP et les avantages pratiques d'utilisation du CAµG.

3. Alkylphénols et phtalates dans les boues

Les teneurs des AP et des PAE dans les boues de STEP ont été suivies sur trois stations différentes du SIAAP. En tout quatre traitements différents ont été étudiés : la centrifugation sur Seine Centre, la digestion et le conditionnement thermique couplé à une déshydratation sur Seine Aval et enfin la digestion sur Seine Grésillons. Les teneurs obtenues sont illustrées Figure 64. A l'exception du BBP sur Seine Aval, c'est à dire après digestion, conditionnement thermique et déshydratation, tous les AP et PAE ont été quantifiés dans les boues.

3.1.Les alkylphénols

3.1.1.Teneurs dans les boues avant traitement

Dans les boues brutes de Seine Centre et de Seine Aval (Figure 64), les teneurs pour l'OP étaient comprises entre 0,02 µg/g.ms (c'est à dire la LQ) et 0,25 µg/g.ms et celles du NP entre 0,76 et 1,89 µg/g.ms. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles obtenues par Ghanem et al. (2007) dans des boues brutes australiennes (valeurs comprises entre 0,006 et 0,037 µg/g.ms pour l'OP et entre 0,02 et 0,429 µg/g.ms pour le NP). Bien que toujours légèrement supérieures, les teneurs retrouvées dans les boues de STEP sont proches de celles des chambres à sable de la ville de Paris (Tableau 68). Le NP représentait environ 94 % de la charge en alkylphénols des boues comme pour les chambres à sable.

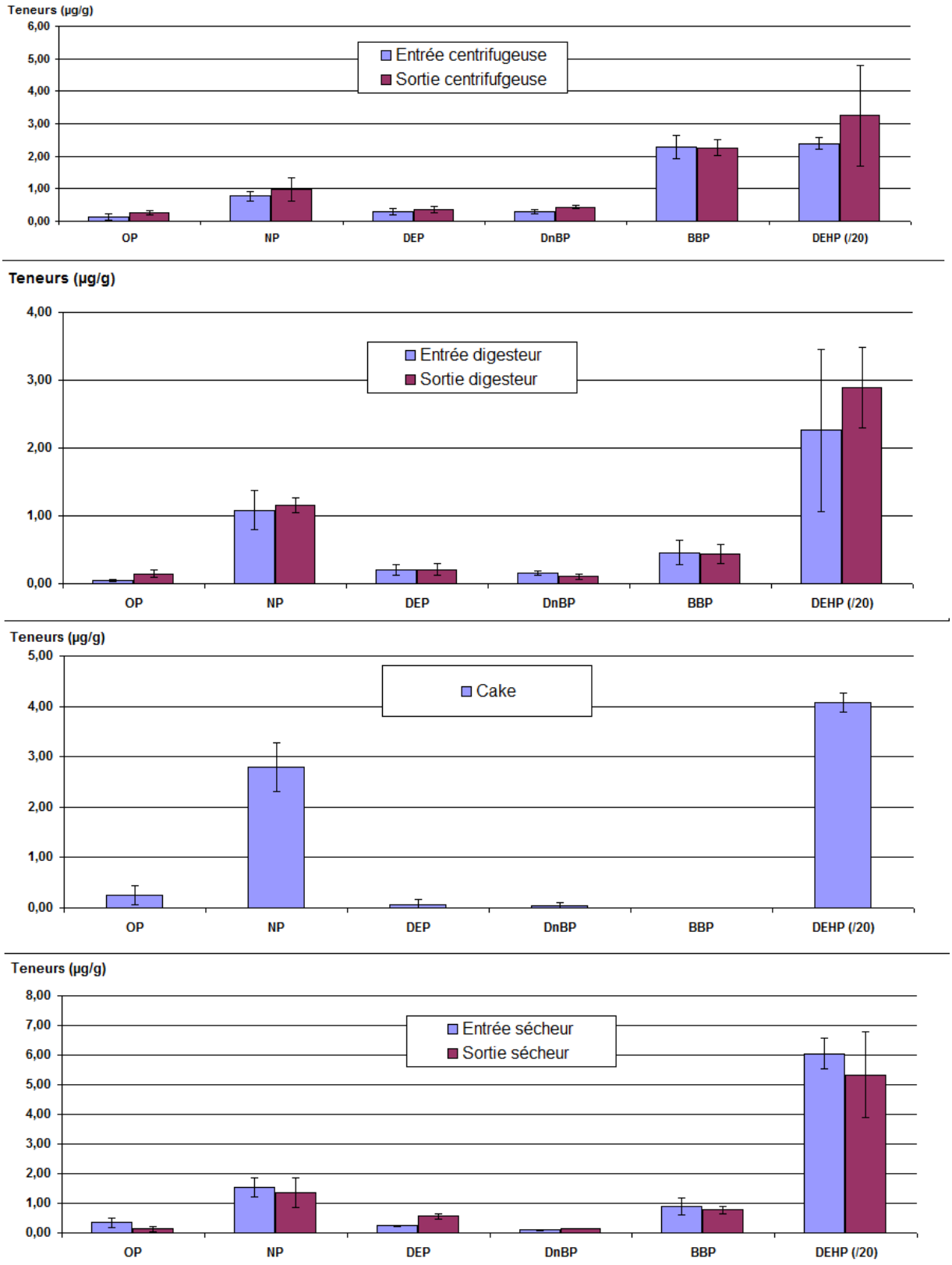


Figure 64 : Teneurs (en µg/g.ms) des AP et des PAE au cours des traitements des boues dans différentes STEP du SIAAP

3.1.2. Evolution des teneurs au cours des traitements

La Figure 65 met en évidence que les traitements ont un impact très faible voire inexistant sur les teneurs en AP rapporté au taux de matière sèche. En effet pour le NP les teneurs en entrée de traitement ne sont pas statistiquement différentes de celles en sortie. Deux exceptions sont toutefois notable pour pour Seine Aval (Figure 65). Au niveau de la digestion, les teneurs dans les boues sont similaires en entrée et en sortie de traitement, or Mailler et al. (2014) ont démontré qu'au sein de ce traitement la matière sèche était abattue d'environ 42 %. Par conséquent, il est possible de suspecter que les alkylphénols sont aussi dégradé du même ordre de grandeur. La deuxième exception concerne les boues qui ont subi un conditionnement thermique puis une déshydratation pour former les « cakes ». Il en résulte une différence entre les teneurs en sortie de digesteur et celles des cakes : 1,16 µg/g.ms en moyenne en sortie de digesteur contre 2,80 µg/g.ms dans les cakes.

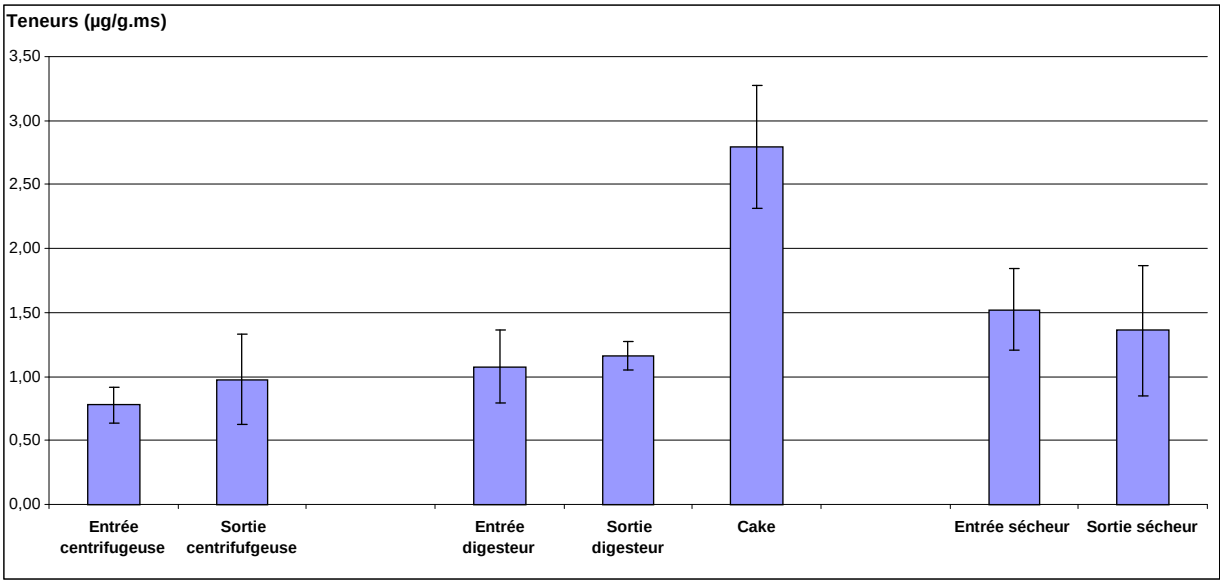


Figure 65 : Teneurs du NP dans les boues de stations d'épuration (µg/g.ms)

Lors des traitements par centrifugation sur Seine Centre et par séchage thermique sur Seine Grésillons, les centrats et les condensats ont été collectés afin d'être analysés. Ces eaux de traitement sont ensuite réinjectées en entrée de station pour être rejoindre la file « eau ». En comparant les concentrations en AP dans les eaux des centrats et condensats avec en entrée de station (Tableau 88), il apparait que les eaux des centrats et condensats sont plus contaminées que les eaux brutes. Cependant, malgré ces concentrations plus élevées, du fait que le volume des centrats et des condensats soient négligeable par rapport aux volumes en entrée de STEP, réinjecter ces eaux en tête de la file « eau » influe peu les concentrations en AP dans les eaux brutes.

Tableau 88 : Concentrations en µg/l des AP en entrée de STEP par rapport aux centrats et condensats (moyenne, min-max)

	Entrée STEP	Centrats	Condensats
OP	< LQ	0,25 (<LQ – 0,29)	1,39 (0,73 – 2,13)
NP	1,34 (1,21 – 1,58)	1,97 (1,74 – 2,12)	8,52 (6,39 – 12,0)

LQ : 0,17 µg/l

3.2.Les phtalates

3.2.1.Teneurs dans les boues avant traitement

Concernant les PAE, les teneurs sont très variables. Le DEHP a des teneurs moyennes variant de 45 à 121 µg/g.ms en fonction des traitements alors que les teneurs des autres composés ne dépassaient pas 1 µg/g.ms, à l'exception du BBP dont les teneurs ont atteint 2,3 µg/g.ms dans les boues de Seine Centre (traitement par centrifugation). En termes de distribution, le DEHP était le composé majoritaire (environ 98 %) suivi du BBP (environ 1 %) puis du DEP et du DnBP qui représentent à eux deux le dernier pourcent. Comme pour les AP, ces répartitions sont similaires à celles des boues des chambres à sable. Cette répartition est cependant totalement différente de celle retrouvée dans les eaux brutes en entrée de STEP puisque le DEHP y représentait 58 % des PAE et le DEP 40 %. Les teneurs en PAE dans les boues brutes obtenues dans le cadre de cette étude sont voisines de celles publiées au niveau international (Tan et al., 2007, Clare et al., 2010, Gao et al., 2014).

3.2.2.Evolution des teneurs au cours des traitements

Au cours des divers traitements, les teneurs en PAE sont restées similaires. Ce qui indique que comme pour les AP, les traitements permettant la stabilisation et la diminution des teneurs en eaux dans les boues n'ont aucun impact sur les teneurs en PAE par rapport au taux de matière sèche. Cependant, tout comme pour les AP, il existe une différence significative entre les teneurs en PAE dans les boues en sortie de digesteur et celles dans les cakes (Figure 66). De plus, tout comme pour les AP, une teneur stable entre l'entrée et la sortie du digesteur alors que le taux de matière sèche diminue (Mailler et al., 2014) permet de conclure que les phtalates sont en partie dégradé lors de la digestion.

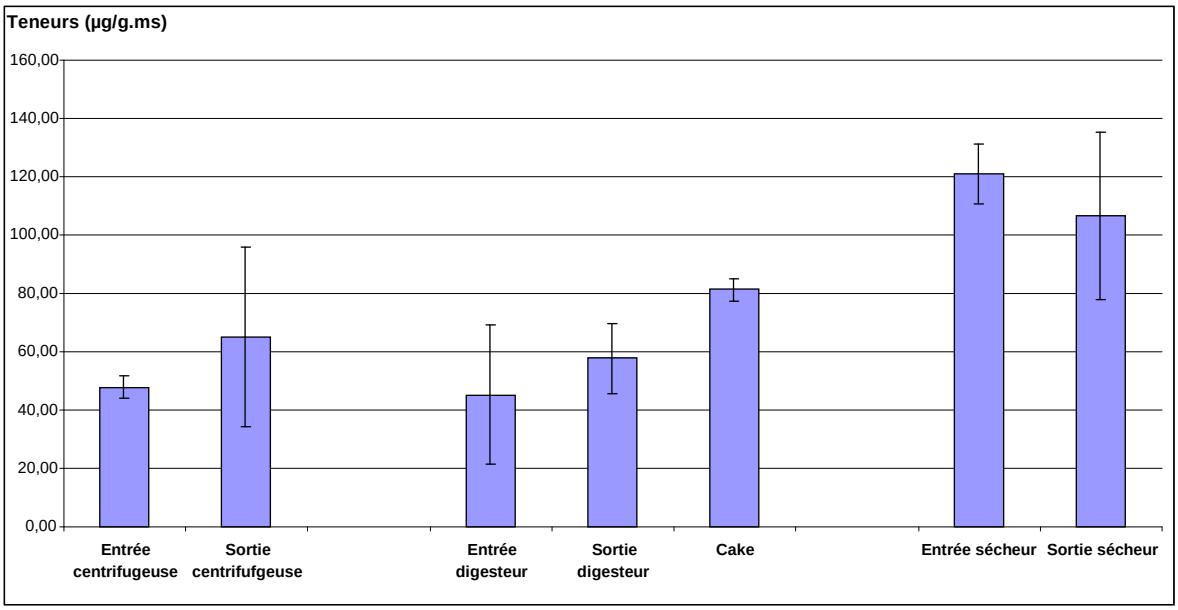


Figure 66 : Evolution des teneurs de DEHP (en µg/g.ms) au cours des différents traitements

Tout comme pour les AP, les PAE ont été recherchés et quantifiés dans les eaux résultant du traitement par centrifugation et par séchage thermique. En étudiant les concentrations des PAE dans les centrats et les condensats (Tableau 89), nous observons que les concentrations des PAE dans les centrats sont inférieures à celles mesurées en entrée de STEP. Par conséquent, réinjecter ces eaux en entrée de STEP permettrait de diminuer les concentrations en PAE dans les eaux brutes des STEP.

Tableau 89 : Concentrations en µg/l des PAE en entrée de STEP par rapport aux centrats et condensats (moyenne, min-max)

	Entrée STEP	Centrats	Condensats
DEP	8,29 (7,95 – 8,87)	1,53 (1,10 – 2,10)	1,10 (0,45 – 1,68)
BBP	0,5 (0,41 – 0,62)	0,47 (0,30 – 0,60)	0,21 (<LQ – 0,29)
DEHP	12,1 (10,1 – 11,5)	6,08 (2,82 – 12,5)	18,6 (4,08 – 30,1)

LQ : 0,17 µg/l

4. Comparaison entre les flux abattus dans les eaux usées et les flux retrouvés dans les boues

Afin de comparer l'abattement des AP et PAE dans les eaux usées avec les teneurs obtenues dans les boues, les flux retrouvés dans les boues avant traitement de Seine Centre ont été calculés. Pour obtenir ces flux, la formule suivante a été utilisée :

Flux (kg/j) = Débit journalier de boues (kg.ms/j) x teneur en micropolluants dans la boue (kg/kg.ms)

Le Tableau 90 fournit les flux moyens pour les AP et PAE abattus dans les eaux et pour les flux retrouvés dans les boues brutes de Seine Centre. Comme l'on pouvait s'y attendre, les flux les plus importants sont retrouvés pour le DEHP (4,29 ± 1,89 kg/j) suivi par le BBP (0,21 ± 0,11).

Par rapport aux flux de micropolluants abattus dans les eaux usées par la STEP, les flux retrouvés dans les boues pour le BBP et le DEHP sont voisins. Ce résultat tendrait à conclure que l'abattement de ces composés se fait uniquement par transfert des eaux vers les boues. Cependant, pour le NP et, encore plus, pour le DEP, les flux dans les boues sont inférieurs à ceux abattus dans les eaux. Par conséquent, il est possible de conclure le NP est en partie éliminé par transfert dans les boues (environ 30 %) alors que le reste est certainement dégradé par les micro-organismes. Pour finir, les resultats pour le DEP indiqueraient que ce composé n'est pas transféré dans les boues et que son abattement s'explique uniquement par biodégradation.

Tableau 90 : Comparaison des flux des AP et PAE retrouvés dans les boues et ceux abattus dans les eaux usées (moyenne ± écart types)

	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Boues	0,01 ± 0,01	0,07 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,21 ± 0,11	4,29 ± 1,89
Eaux	n.d	0,25 ± 0,05	1,95 ± 0,13	n.d	0,08 ± 0,03	2,78 ± 0,56

n.d : non déterminé

Bilan

Ces travaux avaient pour but d'étudier l'efficacité des STEP sur l'abattement des concentrations en alkylphénols (AP) et en phtalates (PAE) dans les eaux usées. En plus de confirmer les forts abattements au niveau des traitements primaire (traitement physico-chimique lamellaire) et secondaire (traitement biologique par biofiltration), cette étude a permis de montrer que le prétraitement n'a aucune incidence sur les concentrations en AP et en PAE.

Jusqu'à présent aucune étude ne s'était intéressée à l'étude de ces micropolluants dans les différents étages de la biofiltration. Il a été possible de noter une différence d'abattement entre les AP et les PAE au cours de l'étape de décarbonation. En effet, le nonylphénol (NP) est faiblement abattu (18 %) alors que les PAE sont abattus entre 43 et 78 %. Au niveau du deuxième étage, c'est-à-dire lors de la

nitrification, les AP et PAE ont des abattements similaires : le NP est abattu à 41 % et les PAE entre 38 %, pour le DEHP, et 57 % pour le DEP. Il est intéressant de noter que le troisième étage n'a que peu d'influence sur l'abattement des AP et des PAE. Deux phénomènes peuvent expliquer ces résultats, soit l'abattement des AP et des PAE nécessite la présence d'oxygène, soit les faibles concentrations en entrée de dénitrification ne permettent pas de mettre en évidence des abattements complémentaires.

Dans le cadre des travaux de R. Mailler (2015), un pilote à l'échelle industrielle de traitement tertiaire par filtration sur charbon actif a été installé en sortie de la station de Seine Centre. À l'aide de ce prototype, les capacités de deux charbons actifs (en poudre ou en micro-grain) ont été évaluées sur les AP et les PAE. Dans l'ensemble, il a été démontré que le charbon actif en poudre (CAP) fournissait des meilleurs rendements d'élimination que le charbon actif en micro-grain (CAµG). En effet, avec l'utilisation du CAP, les abattements vont de 18 %, pour le DnBP jusqu'à 49 % pour le NP alors que le CAµG présente des abattements allant de - 38 % pour le DEHP à 26 % pour le NP.

Enfin, l'étude sur les traitements des boues a permis de montrer que le DEHP est le composé majoritaire dans les boues avec des teneurs environ 100 fois supérieures à celles des autres composés. De plus, il a été montré que les traitements des stations de Seine Aval, de Seine Centre et de Seine Grésillons ont peu d'impact sur les AP et PAE. Seule l'eau est éliminée, aussi les teneurs (exprimées en µg/g.ms) sont identiques entre entrée et sortie de traitement.

Efficacité du système d'assainissement

Au cours de ces travaux, des échantillons provenant de différents niveaux du système d'épuration ont été collectés. Les prélèvements ponctuels en tête de réseau d'assainissement ont été réalisés sur le département des Hauts-de-Seine par la Société des Eaux de Versailles et de Saint-Cloud (SEVESC). En tout 15 échantillons ont été collectés au cours de six campagnes de prélèvement réparties entre juin 2014 et mai 2015. Ces échantillons ont permis de montrer que les concentrations en alkylphénols et en phtalates dans le réseau d'assainissement étaient similaires à celles déterminées dans les rejets domestiques (partie 2). Ce résultat consolide les données acquises sur les eaux grises et les eaux vannes (chapitre 2).

Une fois dans le réseau d'assainissement, ces eaux sont transportées jusqu'à des émissaires. La station de Seine Aval possède 5 émissaires. Au cours de ces travaux, deux campagnes ont été réalisées sur ces émissaires en novembre 2014 et mai 2015. L'objectif était de mesurer les flux actuels en AP et en PAE afin de les comparer à ceux définis par Bergé (2012). Ces travaux ont mis en évidence, qu'hormis pour le DnBP, les flux en AP et PAE ont diminué, entre 2011 et 2015, d'un facteur 2 à 7 en fonction des composés. Ce résultat valide notre hypothèse selon laquelle les plus faibles flux observés dans les eaux grises (comparés à ceux de Bergé (2012)) résultent d'une baisse des rejets de ces micropolluants depuis 2011 en raison de leur utilisation en diminution.

Les derniers échantillons collectés en réseau d'assainissement sont des sédiments de bassins de dessablement de la ville de Paris. Pour la première fois, il a été possible de mesurer les teneurs en AP et PAE dans ce type d'échantillon. Ces teneurs sont de l'ordre de quelques dixièmes de µg/g.ms pour les AP et les PAE. Le DEHP présente une teneur moyenne de 16,3 µg/g.ms environ 80 fois plus élevée que celles des autres PAE.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons suivi les eaux usées de leur génération au sein des foyers jusqu'aux stations d'épuration. Un certain nombre d'études sur l'efficacité des traitements primaire et secondaire avaient déjà été publiées. Nos travaux ont confirmé leurs observations sur le comportement des AP et PAE en STEP. Cependant, nos travaux ont apporté des éléments nouveaux sur le prétraitement et les phénomènes mis en jeu au niveau des différents étages de la biofiltration vis-à-vis des AP et PAE. Ainsi le prétraitement n'a aucun impact sur les niveaux en AP et des PAE. Concernant la biofiltration, les deux premiers étages contribuent majoritairement à l'abattement lors du traitement secondaire. En effet, au cours de l'étape de décarbonation (premier étage), le nonylphénol et les PAE sont abattus entre 43 et 78 %. Au niveau du deuxième étage, c'est-à-dire lors de la nitrification, les concentrations en AP et PAE diminuent de 38 % à 57 %. Le troisième étage a peu d'influence sur les niveaux d'AP et PAE. Deux raisons sont avancées pour expliquer ce résultat : soit l'abattement des AP et des PAE nécessite la présence d'oxygène, soit les faibles concentrations en entrée de dénitrification ne permettaient pas de mettre en évidence d'éventuels abattements.

L'étude sur les traitements des boues de STEP a montré que le DEHP est le composé majoritaire avec des teneurs environ 100 fois supérieures à celles des autres composés. De plus, il a été montré que les traitements des stations de Seine Aval, de Seine Centre et de Seine Grésillons ont peu d'impact sur les AP et PAE. Seule l'eau est éliminée, aussi les teneurs (exprimées en µg/g.ms) sont identiques entre entrée et sortie de traitement. Par ailleurs, l'étude des boues a permis d'apporter des informations concernant les phénomènes mis en jeu lors de l'abattement des AP et des PAE dans la

file « eau » des STEP. En effet, en calculant les flux d'AP et de PAE dans les boues, il est apparu que le DEHP est éliminé intégralement par transfert dans les boues. A l'opposé, l'abattement du DEP est dû à une dégradation par les microorganismes. L'élimination des autres composés résulte des deux processus : biodégradation et transfert dans les boues.

Conclusion générale et perspectives

De précédentes études sur les alkylphénols et les phtalates ont montré leur ubiquité dans les divers compartiments environnementaux. Les eaux usées domestiques ne constituent pas une exception. Au contraire, Bergé et al. (2014) ont montré leur importance dans la contamination des eaux usées urbaines à l'échelle de l'agglomération parisienne. Malgré ce constat, seule l'étude de Palmquist et Hanaeus (2005) s'est penchée sur les différentes eaux composant les eaux domestiques à savoir les eaux grises et les eaux vannes. Cependant, ni la contribution des différentes eaux grises, considérées individuellement, ni l'origine de leur contamination n'avaient encore jamais été étudiées. Ces travaux pallient ce manque d'information.

Pour atteindre un tel objectif, il a fallu avancer par étape. Afin de trouver avec précision l'origine des AP et des PAE, il était indispensable de pouvoir quantifier en laboratoire des échantillons provenant de chacune des eaux grises. La première difficulté résidait dans la collecte de ce type d'échantillon. La solution retenue a été de demander à des volontaires de récupérer par eux-mêmes ces eaux. Ce pari s'est avéré payant puisque 165 echantillons provenant de 6 types d'eaux grises ont été prélevéspar 76 volontaires. Une fois au Laboratoire central de la Préfecture de police, les échantillons ont été quantifiés grâce à une technique robuste et fiable développée par Bergé (2012). Ces analyses ont permis de montrer que les concentrations les plus élevées en AP et en PAE étaient retrouvées dans les eaux issues des lave-linge et de celles du nettoyage des sols.

Pour évaluer la contribution d'un type d'eaux grises aux rejets globaux, nous avons raisonné en flux en considérant le volume d'eau associé à chaque pratique. En raison de l'impossibilité de déterminer avec précision les volumes utilisés par les volontaires, il a été nécessaire de se baser sur des informations de la littérature. Il en ressort que les principaux flux proviennent des douches et des lave-linge. Pour affiner l'origine des AP et PAE dans ces eaux, les pratiques des particuliers ont été décomposées. Ainsi, pour chaque eau, quatre sources potentielles ont été définies. Pour les douches, l'eau d'induction, la baignoire, les produits utilisés pour les soins corporels et la personne se lavant. Pour les lave-linge, l'eau d'alimentation, le lave-linge, les produits utilisés et les vêtements. Nous avons démontré que les produits étaient la cause principale de la contamination en NP et en DnBP aussi bien pour les douches que pour les lave-linge. Concernant l'importance des vêtements sur la pollution des eaux grises en phtalates, il s'avère qu'ils ne seraient qu'une source intermédiaire et qu'une grande proportion des phtalates seraient déposés sur les vêtements au cours de leur utilisation.

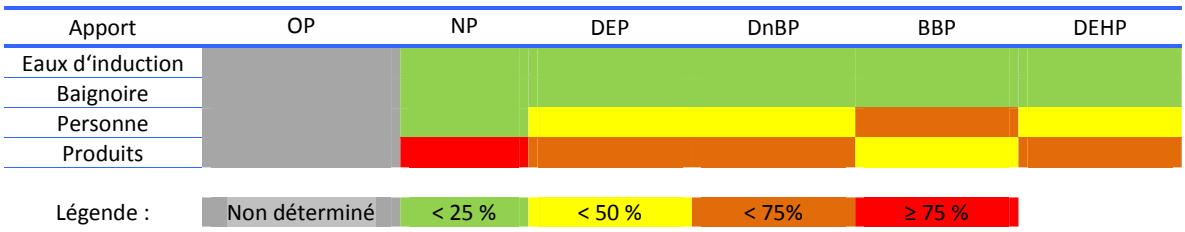


Figure 67 : Décomposition des douches

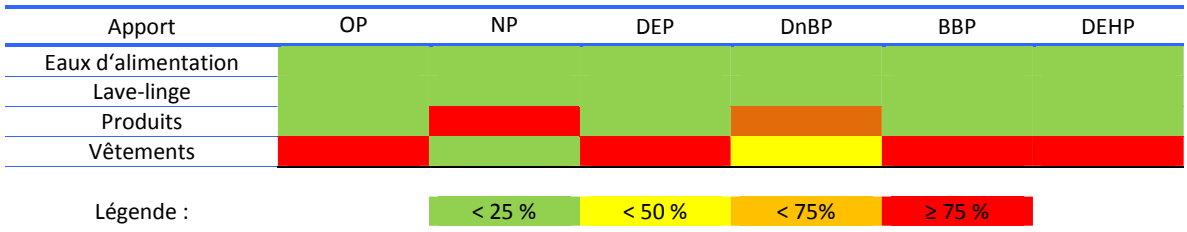


Figure 68 : Décomposition des lave-linge

Le comportement des AP et PAE dans les réseaux d'assainissement franciliens a été suivi depuis leur rejet par les foyers jusqu'à leur entrée en station d'épuration de Seine Aval. Ainsi des prélèvements dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne ont été réalisés en novembre 2014 et mai 2015 afin de comparer les niveaux actuels à ceux de référence de Bergé (2012). A l'exception du DnBP, les flux de tous les AP et PAE ont diminué au minimum d'un facteur 2 en seulement 3 ans. L'évolution de la règlementation n'est pas étrangère à ce phénomène.

Pour compléter le « cycle » des AP et PAE en ville, leur devenir en STEP a été suivi. Nos travaux ont apporté des éléments nouveaux sur le prétraitement et les phénomènes mis en jeu au niveau des différents étages de la biofiltration. Le prétraitement n'a pas d'impact sur les niveaux en AP et PAE. Concernant la biofiltration, les deux premiers étages contribuent majoritairement à l'abattement lors du traitement secondaire. En effet, au cours de l'étape de décarbonation (premier étage), le nonylphénol et les PAE sont abattus entre 43 et 78 %. Au niveau du deuxième étage, c'est-à-dire lors de la nitrification, les concentrations en AP et PAE diminuent de 38 % à 57 %. Le troisième étage a peu d'influence sur les niveaux d'AP et PAE. Deux raisons sont avancées pour expliquer ce résultat : soit l'abattement des AP et des PAE nécessite la présence d'oxygène, soit les faibles concentrations en entrée de dénitrification ne permettairnt pas de mettre en évidence d'éventuels abattements.

L'étude sur les traitements des boues de STEP a montré que le DEHP est le composé majoritaire avec des teneurs environ 100 fois supérieures à celles des autres composés. De plus, il a été montré que les traitements des stations de Seine Aval, de Seine Centre et de Seine Grésillons ont peu d'impact sur les AP et PAE. Seule l'eau est éliminée, aussi les teneurs sont identiques entre entrée et sortie de traitement. Par ailleurs, l'étude des boues a permis d'apporter des informations concernant les phénomènes mis en jeu lors de l'abattement des AP et des PAE dans la file « eau » des STEP. En effet, en calculant les flux d'AP et de PAE dans les boues, il est apparu que le DEHP est éliminé intégralement par transfert dans les boues. A l'opposé, l'abattement du DEP est dû à une dégradation par les microorganismes. L'élimination des autres composés résulte des deux processus : biodégradation et transfert dans les boues.

Suite à ces travaux sur l'identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain et sur la compréhension des processus d'élimination, il subsiste certaines interrogations. En effet, l'air ambiant et les poussières seraient des sources potentielles de contamination des eaux usées via les vêtements. Afin de s'en assurer, il serait intéressant de déterminer les niveaux d'AP et de PAE présents dans ces deux compartiments. L'objectif serait de quantifier la part se fixant sur les vêtements. Concernant la dégradation, les travaux en STEP ont démontré que certains composés étaient dégradés mais qu'en est-il des produits de dégradation ? Le suivi des métabolites serait une piste d'investigation à approfondir notamment en termes de toxicité. Parallèlement, le rôle des éthoxylates d'alkylphénols comme précurseurs des alkylphénols devrait être étudié spécifiquement.

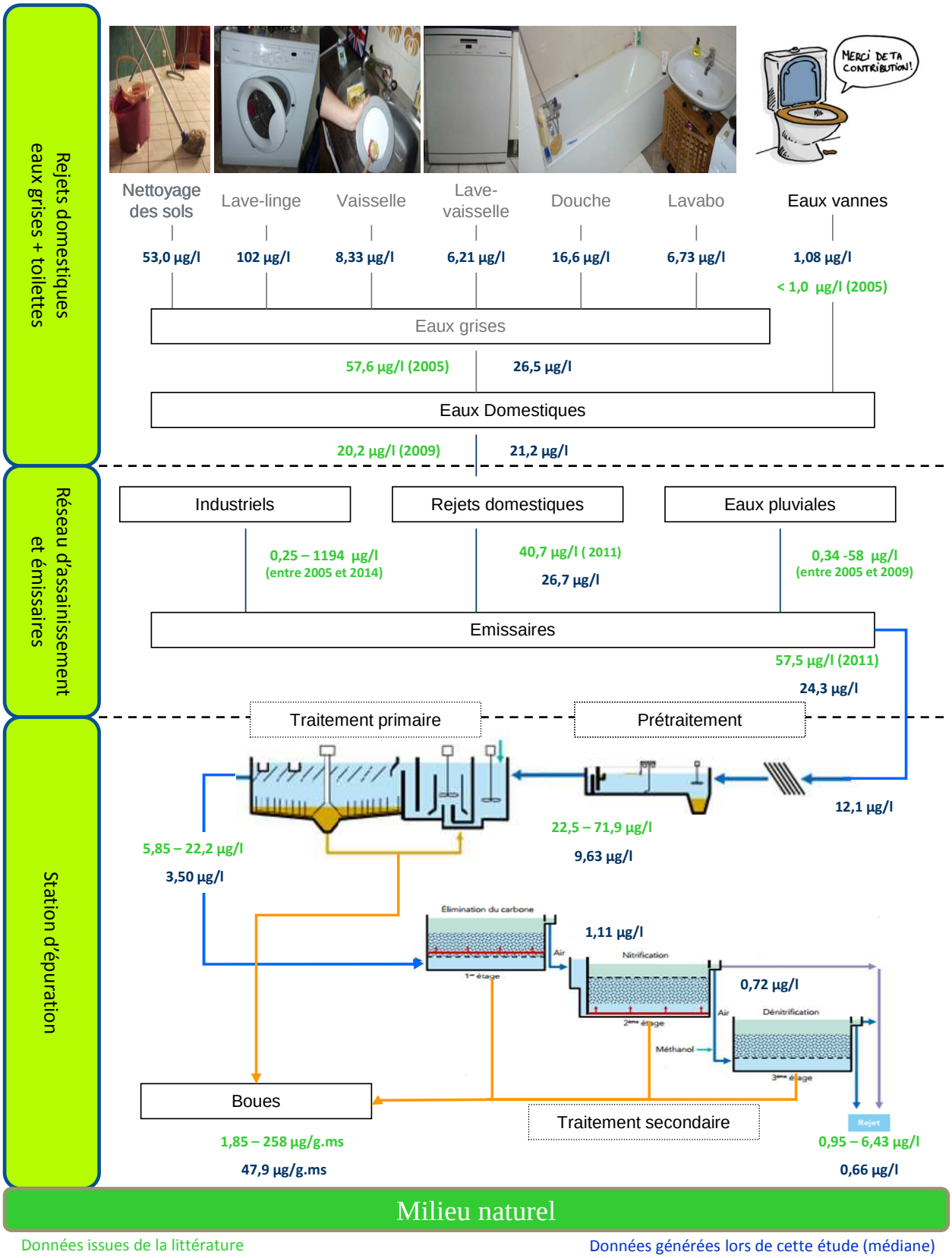


Figure 69 : Synthèse sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires

Références bibliographiques

Abad E, Martínez K, Planas C, Palacios O, Caixach J, Rivera J (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61, 1358–1369

Abeliotus K, Dimitrakopoulou N, Vamvakari M (2012). Attitudes and behaviour of consumers regarding dishwashing: the case of Patras, Greece. *Ressources, conservation and recycling*, 62, 31-36

Ademollo N, Ferrara F, Delise M, Fabietti F, Funari E (2008). Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. *Enviiroment International*, 34, 984-987

AERMC – Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. Site internet : http://www.eaurmc.fr. visité le 18/08/2015

Aflak A, Gendreau N, Pascal O, Pister B, Vuathier J (2007). Gestion préventive de l'ensablement des collecteurs visitables d'assainissement et optimisation des interventions de curage. *Novatech*, 1325-1332

AGLAE (2015). Site internet visité le 15/09/2015 : http://www.association-aglae.fr/

Ahel M,et Giger W (1993a). Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26 (8), 1461-1470

Ahel M, Giger W (1993b). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26 (8), 1471-1478

Andersen HR, Lundsbye M, Wedel HV, Eriksson E, Ledin A (2007). Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. *Water Science & Technology,* 56 (12), 45–49

ANSES (2015). Analyse des risques sanitaires liés à la réutilisation d'eaux grises pour des usages domestiques – Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective.

Antonopoulou G, Kirkou A, Stasinakis AS (2013). Quantitative greywater characterisation in Greek households and investigation of their treatment using physicochemical methods. *Science of the Total Environment*, 426-432

Aparicio I, Santos JL, Alonso E (2007). Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography–mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl)phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants. *Analytica Chimica Acta*, 584, 455–461

Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781

Aquaref (2014). Journée technique – analyses des phtalates. Verneuil en Halatte, 18 novembre 2014

Bagó B, Martín Y, Mejía G, Broto-Puig F, Díaz-Ferrero J,Agut M, Comellas L (2005). Di-(2-ethylhexyl)phthalate in sewage sludge and post-treated sludge: Quantitative determination by HRGC-MS and mass spectral characterization. *Chemosphere*, 59, 1191–1195

Balasubramani A, Howell N L, Rifai H S (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in industrial and municipal effluents: Concentrations, congener profiles, and partitioning onto particulates and organic carbon. *Science of the Total Environment*, 473-474, 702-713

Bergé A (2012). Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain. Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestiques) par rapport à des rejets purement industriels. Thèse de doctorat en sciences de l'univers et de l'environnement, Université Paris-Est, 290 p

Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2012). Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9), 3798-3819

Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2013a). Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 8057-8076

Bergé A, Gaspery J, Rocher V, Gras L, Coursimault A, Moilleron R (2013b). Phtalates et alkylphénols dans les effluents industriels : contribution à la pollution véhiculée dans les réseaux d'assainissement parisiens. *Techniques-Sciences-Méthodes*, 11, 45-54

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Gras L, Coursimault A, Moilleron R (2014). Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: case ofParis conurbation (France). *Science of the Total Environment*, 488-489, 26-35

Berkholz P, Stamminger R, Wnuk G, Owens J, Bernarde S (2010). Manual dishwashing habits: an empirical analysis of UK consumers. *International journal of consumer studies*, 34, 235-242

Berryman D, Houde F, Deblois C, O'Shea M (2003) Suivi des nonylphénols ethoxylés dans l'eau brute et l'eau traitée de onze stations de traitement d'eau potable au Québec. Envirodoq : ENV/2003/0001. Ministère de l'environnement, gouvernement du Quebec, 32p

Bhattacharya H, Xiao Q, Lun L (2008). Toxicity studies of nonylphenol on rosy barb (Puntius conchonious): A biochemical and histopathological evaluation. *Tissue and Cell*, 40(4), 243-249

Björklund K; Cousins AP, Strömvall AM, Malmqvist PA (2009). Phthalates ans nonylphenols in urban runoff: occurrence, distibution and area emission factors. *Science of the Total Environment,* 407, 4665-4672

Blanchard M, Garban B, Ollivon D, Teil MJ, Tiphagne K, Chevreuil M (2003). Transfert de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. PIREN-Seine, site internet : http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/353, 12 p

Blanchard M, Alliot F, Bourges C, Dargnat C, Desportes A, Dinh T, Eurin J, Labadie P, LeBot B, Mompela S, Moreau-Guigon E, Tamtam F, Teil M J, Chevreuil M (2009). Contamination des boues urbaines issues de différentes filières d'épuration. Exemple des phtalates, des polybromodiphényl éthers, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des antibiotiques. PIREN-Seine, Rapport d'activités 2008, site internet : http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/?q=book/861, 13 p.

Bocken (2001). Get workind paper on prevention and restoration of significant environmental damage. *Tijdschrift voor milieurecht*, 5, 352

Boyjoo Y, Pareek V, Ang M (2013). A review of greywater characteristics and treatment processes*, Water Science & Technologies*, 67.7, 1403-1424

Bressy A (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Thèse de doctorat en sciences et technique de l'environnement, Université Paris-Est, 332 p

Brooke LT (1993). Acute and chronic toxicity of nonylphenol to ten species of aquatic organisms - report to the U.S. EPA for Work Assignment No. 02 of Contract No. 68-C1-0034, Lake Superior Research Institute, University of Winsconsin-Superior, Superior, WI

Buch A, Sternberg R, Meunier D, Rodier C, Laurent C, Raulin F, Vidal-Madjar C (2003). Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil. *Journal of Chromatography A*, 999, 165-174

Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M, Prats D (2011). Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination*, 272, 240-245

Cavaliere B, Macchione B, Sindona G, Tagarelli A (2008). Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination ofphthalates in olive oil. *Journal of Chromatography A,* 1205, 137-143

Céspedes R, Lacorte S, Ginebreda A, Barceló D (2008). Occurrence and fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage treatment plants and impact on receiving waters along the Ter River (Catalonia, NE Spain). *Environmental pollution*, 153, 384-392

Chaillou K, Gérente C, Andrès Y, Wolbert D (2011). Bathroom greywater characteriszation and potential treatments for reuse. *Water Air Soil Pollution*, 215, 31-42

Chang BV, Wang TH, Yuan SY (2007). Biodegradation of four phthalate esters in sludge. *Chemosphere*, 69, 1116–1123

Chemical-Daily 2001: 13901 chemical products, The Chemical Products Co., Ltd., Tokyo, Japan

Chen H, Wang C, Wang X, Hao N, Liu J (2005).Determination phthalate esters in cosmetics by gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometric detection*. International journal of cosmetics science*; 27, 205-210

Chen L, Zhou HY, Deng QY (2007). Photolysis of nonylphenol ethoxylates: The determination of the degradation kinetics and the intermediate products. *Chemosphere*, 68 (2), 354-359

Chen X, Bester K (2009). Determination of organic micro-pollutants such as personal care products, plasticizers and flame retardants in sludge*. Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 1877-1884

Cheng HF, Kumar M, Lin JG (2008). Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and organic matter of sewage sludge during composting*. Journal of Hazadous Materials*, 154, 55-62

Chocat, B. (1997). Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement, Éditions TEC ET DOC / Lavoisier, 1124 p

Çifci DI, Kinaci C, Arikan OA (2013). Occurrence of Phthalates in Sewage Sludge from Three Wastewater Treatment Plants in Istanbul, Turkey. *Clean – Soil, Air, Water*, 41(9), 851–855

Cladière M (2012). Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la seine – Cas de l'Île-de-France. Thèse de doctorat en sciences et techniques de l'environnement, Université Paris-Est, 252 p

Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K,. Simon M, Gans O, Scheffknecht C, Chovanec A (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78, 1078–1084

Clausen P, Lindeberg Bille RL, Nilsson T, Hansen V, Svensmark B, Bowadt S (2003). Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust: Concentrations in floor dust from 15 Danish schools. *Journal of Chromatography A,* 986, 179-190

CNRS. Dossier scientifique : l'eau – usages domestiques [en ligne]. Disponible sur : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/usages/consoDom.html (consulté le 14.04.2014)

Conseil général des Hauts-de-Seine (2012). Règlement du service départemental d'assainissement des hauts de seines. 09 juillet 2012, 14 p

Correa-Reyes G, Viana MaT, Marquez-Rocha FJ, Licea AF, Ponce E, Vazquez-Duhalt R (2007). Nonylphenol algal bioaccumulation and its effect through the trophic chain. *Chemosphere*, 68, 662-670

Dargnat C, Teil MJ, Chevreuol M, Blanchard M (2009). Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: case study of Marne Aval station (France). *Science of the total environment,* 407, 1235-1244

De Weert J, Viñas M, Grotenhuis T, Rijnaarts H, Langenhoff A (2010). Aerobic nonylphenol degradation and nitro-nonylphenol formation by microbial cultures from sediments. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86, 761–771

Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemanna P (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 442–448

Degrémont (1989). Mémento technique de l'eau. Edition Lavoisier, tome 2, 1459 p

Dixon A, Butler D, Fewkes A (1999). Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination. *Water, Science and Technology*, 39 (5), 25-32

Ekelund R, Bergman Ã, Granmo Ã, Berggren M (1990). Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals: A re-evaluation. *Environmental Pollution*, 64, 107-120

El Mrabet K (2008). Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud préssurisé. Thèse de doctorat en Chimie Analytique, Université Pierre et Marie Curie, 292p

El-Dakdoky MH, Helal MAM (2007). Reproductive toxicity of male mice after exposure to nonylphenol*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(2), 188-191

El-Shafai S, El-Gohary F, Nasr F, Peter van der Stehen N, Gijen H (2007). Nutrient recovery from domestic wastewater using a UASB-duckweed ponds system. *Bioresource Technology*, 98, 798-807

Elsisi A, Carter D, Sipes I (1989). Dermal absorption of phthalate diesters in rats. *Fundamental and Applied toxicology*, 12, 70-77

Environnement Canada et santé Canada (2001). Liste des substances d'intérêt prioritaire – Rapport d'évaluation – le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés. 105 p

Eriksson E, Auffarth K, Henze M, Ledin A (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, 4, 85-104

Eriksson E, Auffarth K, Eilersen AM, Henze M, Ledin A (2003). Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater, *Water SA*, 29(2), 135-146

Eriksson E, Andersen H R, 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, 240-259

Eriksson E, Andersen H R, Madsen T S, Ledin A (2009). Greywater pollution variability and loadings. *Ecological engineering*, 35, 661-669

EU (2001a). Risk Assessment Report on DnBP- Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection

EU (2001b). Risk Assessment Report on BBP - Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection

EU (2001c). Risk Assessment Report on DEHP- Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection

Fauser P, Vikelsøe J, Sørensen PB, Carlesen L (2003). Phtalates, nonylphénols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research*, 37, 1288–1295

FDA (2001). Safety assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) released from medical devices - Center for devices and radiological health, US Food and Drug Administration, Rockville, MD, USA. 119p

Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2001). Analysis of nonylphenol and nonylphenolethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* 938, 79-91

Friedler E (2004). Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. *Environmental Technology*, 25, 997-1008

Fu M, Li Z, Gao H (2007). Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. *Chemosphere* ,69 (7), 1009-1016

Gao D, Li Z, Wen Z, Ren N (2014). Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua river in China. *Chemosphere*, 95, 24-32

Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment*, 407 (1), 263-272

Gasperi J, Rocher V, Gilbert S, Azimi S, Ghebbo G (2010). Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. *Water research*, 44, 3065-3076

Gatidou G, Thomaidis NS, Stasinakis AS, Lekkas TD (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1138, 32–41

Geara-Matta D (2012).Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieu urbain denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. Thèse de doctorat en sciences de l'univers et de l'environnement, Université Paris-Est, 179 p

Ghanem A, Bados P, Estaun A R, de Alencastro L F, Taibi S, Einhorn J, Mougin C (2007). Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere*, 69, 1368-1373

Gibson R, Wang M J, Padgett E, Beck A J (2005). Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, andpolychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere*, 61, 1336-1344

Gibson R, Wang M J, Padgett E, Lopez-Real J M, Beck A J (2007). Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere*, 68, 1352-1358

Gilbert-Pawlik S (2011). Devenir des polybromodiphénylethers et des alkylphenols dans les filières de traitement des eaux usées. Cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluies. Thèse de doctorat en sciences et techniques de l'environnement, Université Paris-Est, 298 p

Gonzales S, Petrovic M, Barcelo D (2004). Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the catalonian area (NE Spain). *Journal of Chromatography A*, 1052, 111-120

Gonzales S, Petrovic M, Barcelo D (2007). Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparaison between menbrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. *Chemosphere*, 67, 335-343

Gonzáles MM, Martín J, Santos J L, Aparicio I, Alonso E (2010). Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. *Science of the Total Environment*, 408, 563-570

Granmo A, Ekelund R, Berggren M, Magnusson K (1991). Toxicity of 4-nonylphenol to aquatic organisms and potential for bioaccumulation. In: Bingham I (Hrsg.), Proceedings of the Seminar on Nonylphenol Ethoxylates (NPE) and Nonylphenols (NP), Saltsjöbaden, Sweden

Green R, Hauser R, Calafat A, Weuve J, Schettler T, Ringer S, Huttner K, Hu H (2005). Use of Di(2-ethyl-hexyl) Phthalate containing medical products and urinary levels of mono(2-ethylhexyl) phtahlate in neonatal intensive care unit infants. *Environmental health perspectives*, 113, 1222-1225

Guenther K, Kleist E, Thiele B (2006). Estrogen-active nonylphenols from an isomer-specific viewpoint: a systematic numbering system and future trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384 (2), 542-546

Halalsheh M, Dalahmeh S, Sayed M, Suleiman W, Shareef M, Mansour M, Safi M (2008). Grey water characterisitcs and treatment options for rural areas in Jordan. *Bioresource Technology*, 99, 6635-6641

Han DH, Denison MS, Tachibana H, Yamada K (2002). Effects of estrogenic compounds on immunoglobulin production by mouse splenocytes. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 25(10), 1263-1267

Hervé-Bazin B, Laudet-Hesbert A, Mahieu C, Dornier G (2004). Le point des connaissances sur les phtalates. Trav. Secur. 1, 604

Howard-Reed C, Corsi R (1999). Mass transfert of volatile organic compounds from drinking water of indoor air: the role of residential dishwashers. *Environmental science & technology*, 33, 2266-2272

INERIS (2005). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Di(2-ethylhexyl)phtalate,32 p

INERIS (2011). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols, DRC-11-118962-110779A. 74 p

INRS (2014). Usines de dépollution des eaux résiduaire et ouvrage d'assainissement. Guide pratique de ventilation. Brochure INRS, 33 p, disponible sur le site internet : http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20695.

INSEE (2012). Baisse modérée de la taille des ménages en Ile-de-France, http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/themes/faits_et_chiffres/fc291/fc291.pdf, 3 p

Jackson J, Sutton R (2008). Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment*, 405, 153-160

Jamrah A, Al-Futaisi A, Prathapar S, Al Harrasi A (2008). Evaluating greywater reuse potential for sustainable water resources management in Oman. *Environ Monit Assess*, 137, 315-327

Jefferson B, Palmer A, Jeffrey P, Stuetz R, Judd S (2004). Grey water chracterisation and its impact on the selection and operation of technologies for uran reuse. *Water Science and Technology*, 50 (2), 157-164

Jiawkok S, Ittisupornrat S, Charudacha C, Nakajima J (2013). The potential for decentralized reclamation and reuse of household greywater in peri-urban areas of Bangkok. *Water and Environment Journa*l, 27, 229-237

Jie X, Yang W, Jie Y, Fan QY, Liu XY, Yan L, Huang HJ (2010). Immune Effects of Nonylphenol on Offspring of Rats Exposed During Pregnancy. Human and Ecological Risk Assessment, 16 (2), 444-452

Jiménez-Díaz I, Ballesteros O, Zafra-Gómez A, Crovetto G, Vílchez J L, Navalón A, Verge C, De Ferrer J A (2010). New sample treatment for the determination of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in agricultural soils. *Chemosphere*, 80, 248-255

Jonkers N, Knepper TP, De Voogt P (2001). Aerobic Biodegradation Studies of Nonylphenol Ethoxylates in River Water Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 35, 335-340

Kalmykova Y, Björklund K, Strömvall A M, Blom L (2013). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfillleachates and stormwater. *Water research*, 47, 1317-1328

Kamrin M, Mayor G (1991). Diethyl phthalate - a perspective. *Journal of Clinical Pharmacology*, 31, 484-489

Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, Faustman E, Foster P (2002). NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: phthalate expert report on the reproductive and developmental toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate. *Reproductive toxicology*, 16, 529-653

Kim J, Song I, Oh H, Jong J, Park J, Choung Y (2009). A laboratory-scale graywater treatment system based on a membrane filtration and ocifdation process – characteristics of grywater froa residential complex. *Desalinisation*, 238 (1-3), 347-357

Koh CH, Khim JS, Villeneuve DL, Kannan K, Giesy JP (2006). Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. *Environmental Pollution*, 142, 39-47

Lardy-Fontan S (2008). Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de doctorat en chimie analytique environnement, Université Bordeaux 1, 479 p

Le Hyaric R (2009). Caractérisation, traitabilité et valorisation des refus de dégrillage des stations d'épuration. Thèse de doctorat en sciences de l'environnement industriel et urbain, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 190 p

Lee H J, Chattopadhyay S, Gong E Y, Ahn R S, Lee K (2003).Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. *Toxicological Sciences*, 75 (1), 40-46

Lega R, Ladwig G, Meresz O, Clement R E, Crawford G, Salemi R, Jones Y (1997). Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS. *Chemosphere*, 34 (8), 1705-1712

Lewis S, Lech J (1996). Uptake, disposition and persistence of nonylphenol from water in rainbow trout (Oncorhyncus mykiss). *Xenobiotica*, 26, 813-819

Li F, Wichmann K, Otterpohl R (2009). Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of the Total Environment*, 407, 3439-3449

Liber K, Gangl JA, Corry TD, Heinis LJ, Stay FS (1999). Lethality and bioaccumulation of 4-nonylphenol in bluegill sunfish in littoral enclosures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 394-400

Loyo-Rosales JE, Rice CP, Torrents A (2007). Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 68, 2118-2127

Lyonnaise Des Eaux (1994). Mémento du gestionnaire de l'alimentation en eau et de l'assainissement (3 volumes), Éditions TEC ET DOC / Lavoisier, 1262 p.

Mailler R, Gasperi J, Chebbo G, Rocher N (2014). Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste Management*, 34, 1217-1226

Mailler R (2015). Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines (Files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire par charbon actif. Thèse de doctorat en sciences et techniques de l'environnement, Université Paris-Est, 370 p.

Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, Deshayes S, Zedek S, Cren-Olivé C, Cartiser N, Eudes V, Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G, Rocher V (2015). Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 72, 315-330

Martins M F, Guiné V (2003). Mise en évidence du transport de polluants métalliques facilité par les bactéries dans les sols. *Revue francophone d'écologie industrielle*, 32, 26-30

Marttinen SK, Kettunen RH,.Rintala JA (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates*. The Science of the Total Environment*, 301, 1–12

Marttinen SK, Hänninen K, Rintala JA (2004). Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge. *Chemosphere*, 54, 265–272

McLeese DW, Zitko V, Metcalfe CD, Sergeant DB (1980). Lethality of aminocarb and the components of the aminocarb formulation to juvenile Atlantic salmon, marine invertebrates and a freshwaterclam. *Chemosphere*, 9, 79-82

Mills L J, Chichester C (2005). Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Science of the Total Environment*, 343, 1-34.

Moore J, Kavlock R, Boekelheide K, ChapinR, Cunningham M, Faustman E (2002). NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction: phthalate expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phthalate. *Reproductive toxicology*, 5450, 1-39

Mouchel J M (2003). Les égouts de Paris. Texte de la 507e conférence de l'Université de tous les savoir, 18 p

Müller AK, Nielsen E, Ladefoged O (2003). Human exposure to selected phthalates in Denmark by the Danish Veterinary and Food administration.

Munksgaard E (2004). Leaching of plasticizers from temporary denture soft lining materials. *Dental european journal of oral Science*, 112, 101-104

Nie Y, Qiang Z, Zhang H, Adams C (2009). Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 7071-7080

Norrgren L, Blom A, Andersson PL, Barjeson H, Larsson DGJ, Olsson PE (1999). Effects of potential xenoestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (Salmo salar). *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 2, 311-317

OCDE. Site internet : http://www.oecd.org/fr/. Visité le 03/08/2015

Oie L, Hersoug L, Madsen J (1997). Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental Health perspectives*, 105, 972-978

Olette R, Couderchet M, Biagianti S, Eullaffroy P (2008). Toxicity and removal of pesticides by selected aquatic plants. *Chemosphere*, 70, 1414-1421

Omeroglu S, Sanin FD (2014). Fate and degradation kinetics of nonylphénol compounds in aerobic batch digesters. *Water Research*, 64, 1-12

Otake T, Yoshinaga J, Yanagisaka Y (2004). Exposure to phtalate esters from indoor environment. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 14, 524-528

Oterpohl R, Grotker M, Lange J (1997). Sustainable water and waste management in urban areas. *Water, Science and Technology*, 35 (9), 121-133

Pakou C, Kornaros M, Stamatelatou K, Lyberatos G (2009). On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. *Bioresource Technology*, 100, 1634–1642

Palmquist H, Hanæus J (2005). Hazardous substances in separatly collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Science of the Total Environment*, 348, 151-163

Paxéus N, Robinson P, Balmer P (1992). Study of organic pollutants in municipal waste-water in Goteborg, Sweden. *Water, Science and Technology*, 25(11), 249-256

Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006). Occurrence of phthalate estersin the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 204-215

Perez-Fabiel S (2008). Etude de la biodégradabilité de boues secondaires soumises à un traitement thermique à 65°C et du couplage digestion anaérobie et digestion thermophile aérobie pour la réduction de boues. Thèse de doctorat en Génie des Procédés de l'Environnement, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 213 p

Pétavy, F (2011). Fonctionnement et dimensionnement des stations d'épuration. Ecole des métiers de l'environnement

Peters RJB (2006). Man-made chemicals infood products, TNO Built Environment and Geosciences, Godalming, UK. 35p

Petrovic M, Gonzalez S, Barceló D (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Analytical chemistry*, 22 (10); 685-696

Petrovic M, Diaz A, Ventura F, Barceló D (2001). Simultaneous Determination of Halogenated Derivatives of Alkylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in Sludges, River Sediments, and Surface, Drinking, and Wastewaters by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 (24), 5886-5895

Pham TTH, Tyagi RD, Brar SK, Surampalli RY (2011). Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. *Chemosphere*, 82, 923–928

Picard C (2011). Transfert de matière dans un bioflilm aéré sur membrane. Thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse, 211 p

Pryor SW, Hay AG, Walker LP (2002). Nonylphenol in Anaerobically Digested Sewage Sludge from New York State. *Environmental Science and Technology*, 36, 3678-3682

Puig S, Van Loosdrecht MCM, Flameling AG, Colprim J, Meijer SCF (2010). The effect of primary sedimentation on full-scale WWTP nutrient removal performance. *Water research*, 44, 3375-3384

Qadir M, Sharma BR, Bruggeman A, Choukr-Allah T, Karajeh F (2007). Non-conventionnal water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural water management*, 87, 2-22

Richburg JH, Boekelheide K (1996). Mono-(2-ethylhexyl) Phthalate Rapidly Alters both Sertoli Cell Vimentin Filaments and Germ Cell Apoptosis in Young Rat Testes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 137, 42-50

Richter C (2011). Usage of dishwashers: observation of consumer habits in the domestic envitonment. *International journal of consumer studies*, 35, 180-186

Rocher V, Paffoni C, Goncalves A, Legaigneur V, Dutot A, Gousailles M (2006). Le traitement des eaux usées par biofiltration : cas de la station Seine Centre (SIAAP).*Techniques Sciences et Méthodes*, 10, 105-125.

Rocher V, Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, Nauleau F, Rousselot O, Azimi S, Deshayes S, Zedek S, Eudes V, Bressy A, Caupos E, Moilleron R, Chebbo G (2015 – sous presse). Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 1 : étude du procédé CarboPlus® à l'échelle du prototype. *Techniques-Sciences-Méthodes*, 17 p.

Rudel R, Brody J, Spengler J, Vallarino J, Geno P, Sun G, Yau A (2001). Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. *Journal of Air and Waste management Association*, 51, 499-513

Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG (2003). Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science & Technology*, 37, 4543-4553

Sablayrolles C, Montréjaud-Vignoles, Benanou D, Patria L, Treilhou M (2005). Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1072, 233–242

Salapasidou M, Samara C, Voutsa D (2011). Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 45, 3720-3729

Samaras VG, Stasinakis AS, Mamais D, Thomaidis NS, Lekkas TD (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disruption compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 259-267

Sánchez-Avila J, Bonet J, Velasco G, Lacorte S (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 407, 4157-4167

Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompart M (2010). Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples. *Journal of Chromatography A*; 1217, 2390-2414

Schettler T (2006). Human exposure to phthalates via consumer products. *International journal of andrology*, 29, 134-139

Scott R, Dugard P, Ramsey J, Rhodes C (1987). In vitro absorption of some o-phthalate diesters through human and rat skin. *Environmental Health Perspectives*, 74, 223-227

Serrano SE, Braun J, Trasande L, Dills R, Sathyanarayana S (2014). Phthalates and diet: a review of the food monitoring and epidemiology data. *Environmental Health*, 13 (43), 14 p

Sha Y, Xia X, Yang Z, Huang GH (2007). Distribution of PAE in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124, 277-287

Shao B, Hu J, Yang M (2003). Nonylphenol Ethoxylates and Their Biodegradation Intermediates in Water and Sludge of a Sewage Treatment Plant. *Bulletin of Environmentale Contamination and Toxicology*, 70, 527–532

Sheldon L S, Hites R A (1979): Environmental occurrence and mass spectral identification of ethylene glycol derivatives. *Science of The Total Environment*, 11, 279-286

SIAAP. Site internet : http://www.siaap.fr/, visité le 18/08/2015

SIARNC - Syndicat Intercommunal d'Assainissement de la Région de Neauphle le Château (2010). Règlement du service public d'assainissement collectif, 15p

Snyder SA, Keith TL, Pierens SL, Snyder EM, Giesy JP (2001). Bioconcentration of nonylphenol in fathead minnows (Pimephales promelas). *Chemosphere*, 44, 1697-1702

Souriau J (2011). Les principaux déterminants de la consommation d'eau à Paris : un état des lieux. Livrable 2.1 ANR villes durables 2008, 88p

Spengler P, Körner W, Metzger J W (2001). Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (10), 2133-2141

Stasinakis A S., Gatidou G, Mamais D, Thomaidis N S, Lekkas T D (2008). Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Research*, 42, 1796-1804

Sun Q, Deng S, Huang J, Shen G, Yu G (2008). Contributors of estrogenic activity in wastewater from a large wastewater treatment plant in Beijing, China. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25, 20-26

Tan B L L, Hawker D W, Müller J F, Leusch F D L, Tremblay L A, Chapman H F (2007). Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International,* 33, 654–669

Tanaka M, Kawano K, Hanawa T, Suzuki M, Nakajima S (2001). Dissolution of DEHP from PVC administration tube. Estimation of DEHP dissolution on HCO 60 concentration and drip conditions. *Japanese Journal of Pharmaceutical Health Care and Sciences*, 27, 132-136

Usman M, Faure P, Ruby C, Hanna K (2012). Toxicity and removal of pesticides by selected aquatic plants. *Chemosphere*, 87, 234-240

Vazquez-Montiel O, Horan NJ, Mara DD (1996). Management of domestic wastewater for reuse in irrigation. *Water, Science and Technology*, 33 (10-11), 355-362

Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, Cremisini C (1997). Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources: A site study in Italy. *Environment International*, 23, 337-347

Vega-Morales T, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ (2001). Determination of variopus estradiol mimicking-compounds in sewage sludge by the combination of microwave-assisted extraction and LC-MS/MS. *Talanta*, 82, 1825-1834

Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AC, Rijs GBJ, Gerritsen A, De Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburgg W, Verhaar HJM, De Voogt P (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. Chemosphere 59, 511-524

Vivacqua A, Recchia AG, Fasanella G, Gabriele S, Carpino A, Rago V, Di Gioia M L, Leggio A, Bonofiglio D, Liguori A, Maggiolini M (2003). The food contaminants bisphenol A and 4-nonylphenolact as agonists for estrogen receptor alpha in MCF7 breast cancer cells. *Endocrine*, 22 (3), 275-284

Vogelsang C, Grung M, Jantsch TG, Tollefsen KE, Liltved H (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water research*, 40, 3559 – 3570

Wang P, Wang S L, Fan C Q (2008). Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere*, 72, 1567-1572

Warhurst MA (1995). An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. Friends of The Earth, 16p

Weschlet CJ, Bekö G, Koch HM, Salthammer T, Schripp T, Totfum J, Clausen G (2015). Transdermal uptake of diethyl phthalate and di(n-butyl) phthalate dicrectly from air: experrimental verification. *Environmental Health Perspectives*, 123 (10), 928-934

Wetherill YB, Petre CE, Monk KR, Puga A, Knudsen KE (2002). The xenoestrogen bisphenol A nduces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma cells. *Molecular Cancer Therapeutics*, 1 (7), 515-524

Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K (2006). What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans? *Risk Analysis: An International Journal*, 26, 803-824

Ying GG, Williams B, Kookana R (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates: a review. *Environment International* 28, 215-226

Ying GG (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32 (3), 417-431

Yu Y, Wu L (2012). Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals ans personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Talanta, 89, 258-263

Yuan SY, Yu CH, Chang BV (2004). Biodegradation of nonylphenol in river sediment. *Environmental Pollution*, 127, 425–430

Zhang L, Dong L, Ren l, Shi S, Zhou L, Zhang T, Huang Y (2012). Concentration and source identification of polycylic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 335-342

Zgheib (2009). Flux et sources des polluants prioritaires dasn les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat en sciences et technique de l'environnement, Ecole nationale des ponts et chaussées, 349 p

Zgheib S, Moilleron R, Chebbo G (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water research*, 46, 6683-6692

Zhang L, Gibble R, Baer KN (2003). The effects of 4-nonylphenol and ethanol on acute toxicity, embryo development, and reproduction in Daphnia magna. *Ecotoxicology and Environmental Safety,* 55 (3), 330-337

Zolfaghari M, Drogui P, Seyhi B, Brar S K, Buelna G, Dubé R (2014). Occurrence, fate and effet of Di (2-ethylhexyl) phtalate in wastewater treatment plants: A review. *Environmental Pollution*, 194, 281-293

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Manuel de prélèvement pour la récupération des eaux grises

Manuel de prélèvement d'échantillons d'eau pour la thèse de Steven DESHAYES.

Bonjour,

Tout d'abord, un grand MERCI à vous de m'aider à avancer dans ma thèse. Sans votre soutien, il me serait impossible d'atteindre avant la fin de ces trois années de doctorat les buts fixés.

Ce petit fascicule va vous permettre de comprendre les objectifs de mes travaux de thèse et comment vous pouvez m'aider à les atteindre. Il est composé de trois parties distinctes :

* Introduction ;

* Modalités de prélèvement ;

* Dossier technique pour les intéressés.

Introduction

Mon sujet de thèse porte sur l'identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et sur la compréhension de leurs processus d'élimination. Ces composés, dont certains sont reconnus comme des perturbateurs endocriniens, font partie de la liste des substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (DCE) du 23 octobre 2000. L'un de mes objectifs est de trouver avec précision comment sont rejetés ces composés dans nos réseaux d'assainissement. Les travaux récents réalisés au Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris(LCPP) par Alexandre Bergé (2012), ont démontré l'importance des rejets domestiques dans la pollution des eaux urbaines. En me basant sur ces résultats, j'ai décidé de faire appel à du volontariat et à votre bon vouloir pour m'aider à déterminer avec précision l'impact de chacun des types d'eaux que nous rejetons.

Les eaux peuvent être listées en 7 catégories :

- Eaux des douches et des baignoires ;
- Eaux des lave-linge ;
- Eaux des lave-vaisselle ;
- Eaux de la vaisselle manuelle ;
- Eaux de rinçage de la vaisselle manuelle ;
- Eaux de lavabo de salle de bain ;
- Eaux de lavage des sols.

Les eaux de toilettes (dites eaux vannes) sont volontairement exclues de cette étude.

Modalités de prélèvement

Attention ! Il est indispensable pour moi que vous ne changiez pas vos habitudes lors de ces prélèvements. Si vous préférez vous laver à l'eau froide, vous laver le matin ou le soir, utiliser peu ou beaucoup de produits vaisselles, mettre de l'adoucissant ou non… faites-le. En agissant ainsi, mes résultats seront les plus proches possibles des rejets de la population française en milieu urbain.

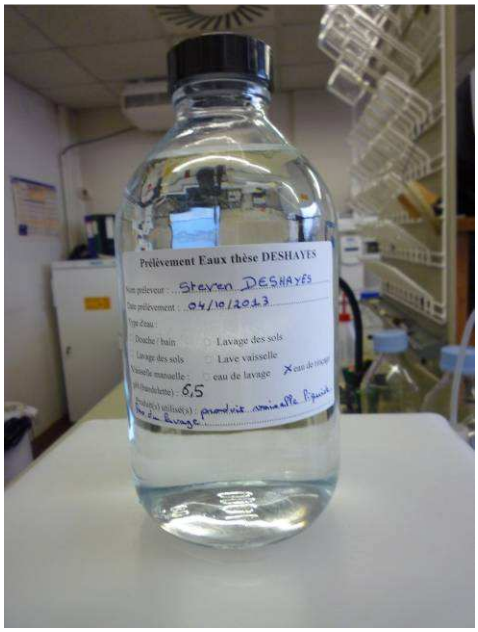
Pour chacun des prélèvements, quatre (ou cinq) flacons sont à remplir (deux à trois en verre et deux en plastique) soit un volume de deux (à trois) litres et demi. L'utilisation de quatre flacons est indispensable pour réaliser les analyses qui sont suivre. Votre mission sera de fournir des échantillons les plus représentatifs possibles des rejets envoyés en réseau d'assainissement. Les modalités de prélèvement sont détaillées plus loin dans le document. Essayer de remplir le plus possible les flacons.

Sur chacun des flacons, une étiquette devra être collée pour que nous puissions identifier certains paramètres. Cinq informations sont à remplir :

- Votre prénom et nom (permettant de ne pas mélanger les échantillons) ;
- La date du prélèvement (pour connaître le délai entre le prélèvement et l'analyse) ;
- Le type d'eau (une seule case à cocher) ;
- Le nom des produits utilisés (important pour notre étude statistique par la suite).

Conseils pour coller les étiquettes :

- Ne pas coller l'étiquette avant de réaliser le prélèvement (risque de détruire l'étiquette) ;
- Remplir les informations avant de poser l'étiquette sur le flacon.
- Essuyer le flacon après prélèvement avant de coller l'étiquette.



Exemple d'étiquette correctement remplie et collée

Eaux de douches

Ce prélèvement n'est possible que si vous possédez une baignoire. Le principe de celui-ci est de boucher votre baignoire (avec le bouchon prévu à cet effet) avant de commencer à vous laver et donc de retenir toute l'eau que vous aurez utilisée. Les étapes sont les suivantes :

- Boucher votre baignoire ;
- Se laver normalement ;
- Sortir de la baignoire ;
- Faire de grand cercle dans l'eau avec votre main, cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre baignoire et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir les flacons directement dans la baignoire ;
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

NB : Le prélèvement n'est pas à la minute prêt, vous pouvez prendre le temps de vous sécher et de vous habiller.

Eaux de lave-linge

Comme pour les eaux de douches, il est indispensable de posséder une baignoire pour réaliser ce prélèvement. Deux méthodes sont alors disponibles pour collecter l'échantillon :

- Placer l'évacuation d'eau de son lave-linge dans la baignoire ;
- Remplir sa baignoire au fur et à mesure du cycle de lavage grâce à l'utilisation de bonbonnes fournies pour cette utilisation.

Le principe est de boucher votre baignoire (avec le bouchon prévu à cet effet) avant de lancer votre séquence de lavage. De cette façon, vous pourrez retenir toute l'eau que vous aurez utilisée. Les étapes sont les suivantes :

<u>Si vous avez votre lave linge proche de votre baignoire :</u>

- Remplir les flacons directement dans la baignoire ; Boucher votre baignoire ;
- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans votre baignoire, si possible le fixer pour éviter qu'il ne bouge ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Une fois le programme terminé, faire de grand cercle dans l'eau avec votre main, cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre baignoire et d'obtenir un échantillon représentatif ;
-
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

<u>Si vous utilisez les bonbonnes :</u>

- Boucher votre baignoire ;
- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans une des deux bonbonnes fournies ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Lorsque la première bonbonne est à moitié remplie (approximativement), placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans la deuxième bonbonne fournies ;
- Vider la bonbonne n°1 dans la baignoire ;

- Répéter ce procéder en alternant les bonbonnes durant tout le cycle de votre machine ;
- Remplir les flacons directement dans la baignoire ;
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

Eaux de lave-vaisselle

Le principe est de collecter les eaux de sortie de votre lave-vaisselle dans une bonbonne fournie pour cet effet. La façon de procéder est très proche de celle pour récupérer les eaux de votre lave-linge :

- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre lave-vaisselle dans la bonbonne ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Une fois le programme terminé, vider la bonbonne dans un évier suffisamment grand que vous aurez au préalable bouché ;
- Faire de grand cercle dans l'eau avec votre main, cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre évier et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir les flacons directement dans l'évier ;
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider puis rincer votre évier.

Eaux de la vaisselle manuelle

Concernant la collecte des eaux de vaisselle, la méthode sera légèrement différente en fonction de la façon de procéder lorsque vous faites la vaisselle :

- La première étape est toujours la même, il suffit de boucher votre évier avec le bouchon adéquat ;
- Si vous avez l'habitude de laisser couler l'eau pendant que vous faites la vaisselle :
    - Nettoyez votre vaisselle jusqu'à remplir en entier le bac ;
    - A ce moment, faites une pause pour faire votre prélèvement ;
    - Remuez l'eau du bac avec votre main ;
    - Remplissez les flacons en entier ;
    - Vous pouvez vider votre évier et continuer à faire votre vaisselle.
- Si vous remplissez votre bac d'eau et de produit avant de faire la vaisselle
    - Nettoyez votre vaisselle ;
    - Une fois celle-ci nettoyée, remuez l'eau des deux bacs avec votre main ;
    - Remplissez les flacons pour chacun des bacs ;
    - Vous pouvez vider et rincer votre évier.

NB : si vous avez plusieurs bacs, je vous conseille de remplir et de coller les étiquettes sur les quatre flacons du premier prélèvement avant de faire le deuxième prélèvement. En faisant ainsi, nous diminuons le risque de mélange des flacons et donc de mauvais étiquetage.

Eaux de lavage des sols

Ces eaux sont les plus simples à collecter. Il s'agit tout simplement de récupérer l'eau sale que vous avez dans votre seau après avoir passé la serpillière par terre :

- Une fois votre ménage terminé, remuez votre seau afin d'homogénéiser l'eau qui s'y trouve.
- Remplir les flacons, soit en plongeant directement les flacons dans le seau, soit en faisant couler l'eau du seau dans les flacons.

Eaux de lavabo

Contrairement aux autres types d'eau collectés ; les eaux de lavabo ne sont pas réalisé lors d'une prélèvement ponctuel mais au cours d'une journée entière. Deux méthodes sont disponible pour collecter l'échantillon :

- Placer une bonbonne préalablement nettoyée au laboratoire sous votre lavabo ;
- Placer un cristallisoir sous votre lavabo et remplir une bonbonne au fur et à mesure de la journée.

<u>Si vous placer une bonbonne sous le lavabo :</u>

- Démonter votre siphon de lavabo ;
- Placer la bonbonne sous le lavabo pour collecter toute l'eau écoulée dans le lavabo ;
- Vaquer à vos occupations habituelles.
- Une fois la journée terminée, agiter fortement la bonbonne. Cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre bonbonne et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir les flacons directement à partir de la bonbonne. Il est conseiller de réaliser cette étape dans votre baignoire ou douche, il n'est toujours évident de bien viser…
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider la bonbonne.

<u>Si vous utilisez les bonbonnes :</u>

- Démonter votre siphon de lavabo ;
- Placer le cristallisoir sous le lavabo pour collecter toute l'eau écoulée dans le lavabo ;
- Vaquer à vos occupations habituelles.
- Pensez a vider régulièrement le cristallisoir dans la bonbonne que nous vous avons fourni,
- Une fois la journée terminée, vier une dernière fois le cristallisoir dans la bonbonne.
- Agiter fortement la bonbonne. Cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre bonbonnee et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir les flacons directement à partir de la bonbonne. Il est conseiller de réaliser cette étape dans votre baignoire ou douche, il n'et toujours évident de bien viser…
- Une fois tous les flacons remplis, vous pouvez vider la bonbonne.

Certains prélèvements seront plus simples à réaliser que d'autres. Il est évident que vous ne pourrez pas tous me fournir tous ces types d'eau. Même s'il est important pour moi d'avoir le plus d'échantillons possible, je vous remercie par avance pour tous les échantillons que vous pourrez me fournir.

Si vous avez la moindre question concernant les prélèvements, n'hésitez pas à me contacter aux coordonnées suivantes :

- XXX
- XXX

Dossier technique :

Sur chacun des échantillons, les mêmes paramètres seront recherchés :

- Pour la famille des alkylphénols, les composés choisis sont :
  - Le 4 tert-octylhénol ;
  - Le 4 nonylphénol.
- Pour la famille des phtalates. les composés choisis sont :
  - Le phthalate de di-n-butyle ;
  - Le phthalate de diéthyle ;
  - Le phtalate de di-(2-éthylhexyle) ;
  - Le phtalate de butylbenzyle.

Ces composés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'extraction se déroule en deux phases. Les composés en phase dissoute sont extraits sur des cartouches de SPE (extraction sur phase solide) alors que ceux sous forme particulaire sont extraits dans de l'acétate d'éthyle dans un bain à ultra-sons.

Afin de voir si la concentration et la répartition de nos composés entre ces deux phases dépend de la qualité de l'eau, les paramètres indispensables à une caractérisation des échantillons aqueux seront analysés. Il s'agit des paramètres suivants :

- Demande Biologique en Oxygène sous 5 jours (paramètre permettant de connaître la quantité de matière carbonée biodégradable) ;
- Demande Chimique en Oxygène (permet de connaître la charge polluante de l'eau) ;

Matière En Suspension (masse de particules présente dans un volume d'eau donné. Une trop forte teneur en MES peut être préjudiciable pour le milieu naturel) ;

- Azote ammoniacal (donne la concentration d'azote sous forme minérale).
- Azote Total réduit ou NTK (permet de connaître l'azote d'origine humaine. Il s'agit de la somme de l'azote sous forme de protéine et de l'azote ammoniacal ;
- Carbone Organique Dissous et Particulaire.

Encore merci pour votre soutien et pour l'intérêt que vous portez à mes travaux.

Annexe 2 : Fiche de validation de la LQ pour l'OP dans la phase dissoute

LCPP – Assurance Qualité	Référence	ASQ_FIC0259
	Révision	01
	Edition	07/02/11

Etude de la limite de quantification présupposée

Opérateurs : ARG-SEM-STD-LOV **Composé :** OP
Unité : µg/l

Tableau des résultats

	Répétitions		Statistiques élémentaires	
Série	**1**	**2**	**Moyenne**	**$s^2_{série}$**
	0,07	0,07	0,07	0
	0,07	0,07	0,07	0
	0,12	0,11	0,115	5E-05
	0,13	0,12	0,125	5E-05
	0,12	0,11	0,115	5E-05

Paramètres d'exactitude de la limite de quantification présupposée

Nombre de séries n	5
Nombre de répétitions par série r	2
Variance de répétabilité $s_{répét}^2$	0,00
Variance des moyennes $s(\overline{z_i})^2$	0,00
Variance inter-séries s_B^2	0,00
Variance de fidélité intermédiaire s_{LQ}^2	0,00
Moyenne générale $\overline{\overline{z_{LQ}}}$	0,10
Ecart-type de fidélité intermédiaire s_{LQ}	0,03
CV de fidélité intermédiaire CV_{LQ} en %	27,34
Réf	0,1
EMA = 60% x Réf	0,06
LQ + 60% x LQ	0,16
$\overline{\overline{z_{LQ}}}$ + 2 x s_{LQ}	0,15
$\overline{\overline{z_{LQ}}}$ - 2 x s_{LQ}	0,04
LQ - 60% x LQ	0,04

$\overline{\overline{z_{LQ}}}$ + 2 x s_{LQ} < LQ + 60% x LQ	oui
$\overline{\overline{z_{LQ}}}$ - 2 x s_{LQ} > LQ - 60% x LQ	oui

Exactitude de la limite de quantification présupposée **vérifiée**

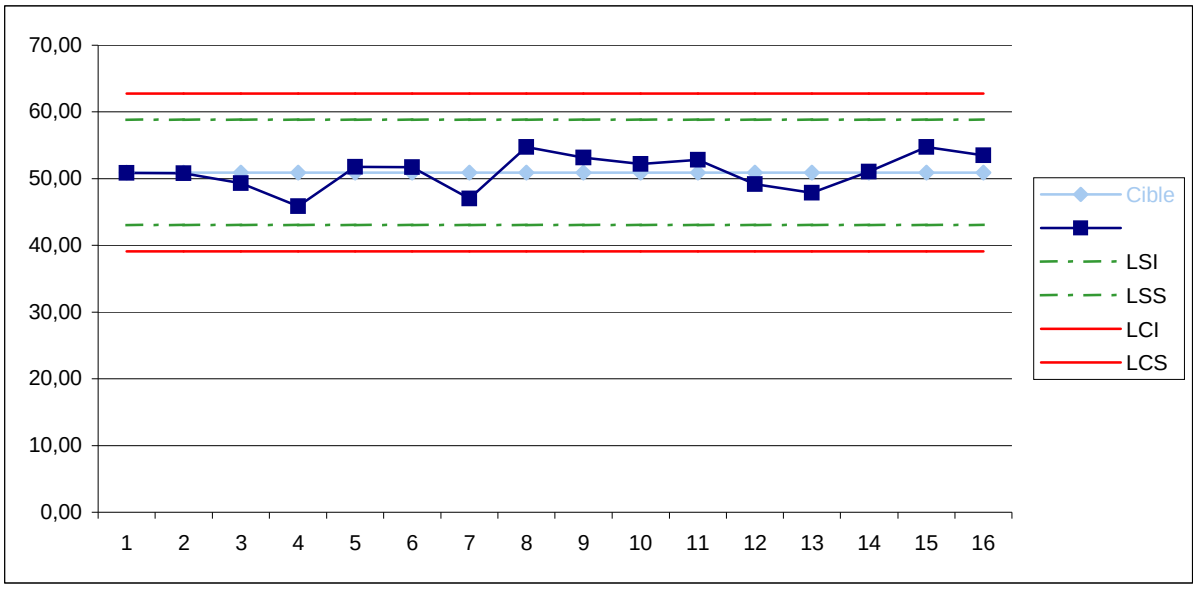
Annexe 3 : Carte de suivi du NP en gamme basse

Paramètre	NP
Cible	50,919

VISA	AB

Limite de contrôle		Limite de surveillance	
Inf. (- 3S)	Sup. (+ 3S)	Inf. (- 2S)	Sup. (+ 2S)
39,08	62,75	43,03	58,81

Validation de la carte de contrôle le :	16/02/2012



Annexe 4 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5001			2,78	9,82	0,33	31,56
5702			1,45	2,44	0,30	33,15
5707			1,71	3,43	0,36	33,32
5713			1,84	7,83	0,25	26,08
5714			2,26	5,94	0,38	33,46
8121	0,28	0,61		5,27	1,54	18,56
8122	0,28	0,63	7,32	1,99	0,20	6,21
8123	0,17	0,63	1,48	1,82	0,17	7,83
8124	0,17	0,78	2,51	2,45	0,17	3,43
8114	1,56	0,89	13,67	2,85	0,69	11,18
8115	0,44	0,67	9,72	3,99	0,64	23,71
2401	0,17	5,80	26,07	3,61	0,88	11,06
2402	0,17	0,69	1,96	1,55	0,28	5,30
2403	0,17	3,06	1,99	4,61	0,32	19,37
2404	0,17	0,74	28,97	3,01	0,36	16,60
2405	0,17	1,37	2,76	2,83	3,35	27,41
2406	0,20	3,01	2,37	2,12	0,31	3,71
2418	0,17	1,41	0,80	2,57	0,17	10,99
2419	0,17	2,58	4,88	1,74	0,62	83,97
2420	0,17	1,81	13,70	1,12	0,81	8,84
2421	0,17	0,49	1,53	1,88	0,59	55,05
2422	0,17	3,62	3,53	2,09	0,26	8,87
2423	0,17	0,66	1,75	2,78	0,72	60,17
2424	0,17	1,29	4,55	1,98	0,38	11,03
2425	0,17	1,56	5,81	0,87	0,68	1,85
minimum	0,17	0,49	0,80	0,87	0,17	1,85
d10	0,17	0,62	1,50	1,62	0,18	4,34
d25	0,17	0,67	1,82	1,98	0,28	8,84
médiane	0,17	1,09	2,63	2,57	0,36	16,60
d75	0,18	2,00	6,19	3,61	0,68	31,56
d90	0,30	3,12	13,69	5,67	0,85	46,41
maximum	1,56	5,80	28,97	9,82	3,35	83,97
moyenne	0,26	1,62	6,06	3,22	0,59	22,11
CV (%)	119	85	124	65	111	90

Annexe 5 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5001			2,53	8,65	0,10	14,52
5702			1,25	1,57	0,10	22,53
5707			1,44	2,45	0,10	19,74
5713			1,62	6,42	0,10	14,64
5714			2,08	4,73	0,10	21,83
8121	0,21	0,40		4,94	1,47	14,60
8122	0,10	0,45	7,19	1,62	0,10	0,93
8123	0,10	0,39	1,24	1,62	0,10	4,43
8124	0,10	0,50	2,42	2,07	0,10	0,84
8114	0,21	0,66	13,37	1,12	0,58	2,26
8115	0,10	0,45	7,68	2,93	0,10	7,04
2401	0,10	5,11	25,70	3,16	0,56	6,28
2402	0,10	0,31	1,83	1,11	0,12	0,90
2403	0,10	1,80	1,88	4,02	0,21	7,54
2404	0,10	0,33	28,30	2,50	0,15	4,47
2405	0,10	1,17	2,61	2,04	1,34	6,67
2406	0,10	2,59	2,30	1,70	0,10	1,15
2418	0,10	0,83	0,69	1,99	0,10	5,75
2419	0,10	1,42	4,81	1,34	0,29	8,24
2420	0,10	1,07	13,61	0,85	0,13	3,52
2421	0,10	0,23	1,38	1,58	0,39	1,80
2422	0,10	2,62	3,35	1,69	0,19	2,01
2423	0,10	0,35	1,67	2,28	0,44	4,99
2424	0,10	0,79	0,10	1,62	0,29	4,67
2425	0,10	1,26	5,69	0,52	0,10	0,56
minimum	0,10	0,23	0,10	0,52	0,10	0,56
d10	0,10	0,33	1,24	1,12	0,10	0,91
d25	0,10	0,39	1,57	1,58	0,10	2,01
médiane	0,10	0,73	2,36	1,99	0,12	4,99
d75	0,10	1,30	6,06	2,93	0,29	8,24
d90	0,11	2,59	13,54	4,85	0,57	17,70
maximum	0,21	5,11	28,30	8,65	1,47	22,53
moyenne	0,11	1,14	5,61	2,58	0,29	7,28
CV (%)	31	104	134	73	124	93

Annexe 6 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de douche

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5001			0,25	1,17	0,23	17,04
5702			0,21	0,87	0,20	10,61
5707			0,27	0,98	0,26	13,59
5713			0,22	1,41	0,15	11,44
5714			0,19	1,21	0,28	11,63
8121	0,07	0,21	0,13	0,33	0,07	3,96
8122	0,18	0,18	0,13	0,38	0,10	5,28
8123	0,07	0,24	0,24	0,21	0,07	3,40
8124	0,07	0,28	0,09	0,38	0,07	2,59
8114	1,35	0,22	0,30	1,73	0,11	8,91
8115	0,34	0,22	2,04	1,06	0,54	16,68
2401	0,07	0,69	0,37	0,45	0,32	4,78
2402	0,07	0,38	0,12	0,43	0,17	4,39
2403	0,07	1,26	0,11	0,58	0,11	11,84
2404	0,07	0,41	0,68	0,51	0,21	12,13
2405	0,07	0,20	0,15	0,79	2,01	20,74
2406	0,10	0,43	0,07	0,42	0,21	2,56
2418	0,07	0,58	0,11	0,58	0,07	5,24
2419	0,07	1,16	0,07	0,40	0,32	75,73
2420	0,07	0,74	0,09	0,28	0,67	5,32
2421	0,07	0,26	0,15	0,30	0,20	53,25
2422	0,07	1,00	0,18	0,40	0,07	6,87
2423	0,07	0,31	0,08	0,50	0,27	55,18
2424	0,07	0,50	4,45	0,36	0,09	6,36
2425	0,07	0,29	0,12	0,35	0,58	1,29
minimum	0,07	0,18	0,07	0,21	0,07	1,29
d10	0,07	0,21	0,08	0,31	0,07	2,91
d25	0,07	0,24	0,11	0,38	0,10	4,78
médiane	0,07	0,35	0,15	0,45	0,20	8,91
d75	0,07	0,61	0,25	0,87	0,28	13,59
d90	0,20	1,02	0,55	1,19	0,56	40,25
maximum	1,35	1,26	4,45	1,73	2,01	75,73
moyenne	0,15	0,48	0,43	0,64	0,30	14,83
CV (%)	190	69	213	63	133	125

Annexe 7 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5717	0,35	1,08	15,25	15,56	5,30	181,41
5720	0,23	1,19	15,08	14,75	3,51	154,49
5722	0,32	0,49	34,55	15,42	5,09	102,06
5727	0,35	0,72	10,76	9,74	3,50	275,13
5728	0,34	0,58	22,65	12,38	4,45	225,46
8137	0,38	10,43	48,02	42,51	12,01	691,74
8138	0,35	2,93	34,62	34,74	12,50	99,99
8139	0,70	2,38	36,48	48,06	9,70	325,06
8140	0,54	7,31	2,43	2,45	0,99	78,68
8141	0,56	25,84	1,64	39,88	51,83	4,91
2407	0,17	3,68	23,51	31,25	3,75	38,60
2408	0,42	2,42	14,94	65,68	3,28	79,17
2409	0,17	4,19	294,27	47,45	18,49	764,37
2410	0,26	3,50	25,95	11,23	1,67	53,11
2411	0,17	6,01	7,57	21,94	2,90	305,27
2412	0,56	3,59	5,30	79,49	5,40	70,24
2432	0,27	6,48	53,14	20,46	6,22	101,88
2433	1,33	5,53	14,05	11,83	4,69	263,20
2435	0,26	5,98	8,13	7,54	1,16	13,01
2442	0,32	3,41	35,01	16,20	2,66	54,22
2443	0,32	3,67	20,47	6,08	4,00	37,55
2444	1,00	16,19	316,38	16,42	35,44	566,05
2445	0,36	3,11	1,39	3,79	0,50	164,14
2446	0,57	1,45	8,09	9,79	3,38	59,89
2447	0,54	8,07	15,25	19,10	10,75	202,98
minimum	0,17	0,49	1,39	2,45	0,50	4,91
d10	0,19	0,87	3,58	6,66	1,36	37,97
d25	0,27	2,38	8,13	11,23	3,28	59,89
médiane	0,35	3,59	15,25	16,20	4,45	102,06
d75	0,54	6,01	34,62	34,74	9,70	263,20
d90	0,65	9,49	51,09	47,82	16,09	469,65
maximum	1,33	25,84	316,38	79,49	51,83	764,37
moyenne	0,43	5,21	42,60	24,15	8,53	196,50
CV (%)	61	107	189	82	136	104

Annexe 8 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5717	0,10	0,65	15,04	11,16	2,55	83,09
5720	0,10	0,87	15,01	13,55	3,44	104,50
5722	0,25	0,49	33,90	11,61	3,07	56,37
5727	0,12	0,14	10,60	7,65	1,81	123,33
5728	0,19	0,34	22,09	10,27	3,34	152,44
8137	0,17	10,24	47,93	12,15	10,51	130,67
8138	0,14	2,56	34,55	8,71	10,65	74,40
8139	0,63	1,61	36,38	42,15	8,13	240,64
8140	0,30	5,40	1,80	2,17	0,10	6,19
8141	0,39	25,43	0,10	28,64	43,70	0,10
2407	0,10	3,21	23,38	29,60	2,66	16,46
2408	0,34	2,01	14,68	64,56	1,67	32,93
2409	0,11	3,63	292,63	42,04	10,33	486,51
2410	0,15	2,72	25,73	9,85	0,97	16,67
2411	0,10	5,44	7,43	20,78	1,70	200,28
2412	0,48	3,33	5,13	78,75	3,86	48,24
2432	0,19	6,05	52,89	17,54	5,06	82,94
2433	0,83	5,01	13,73	9,47	3,92	172,87
2435	0,10	5,69	7,89	7,01	0,26	6,74
2442	0,15	2,97	34,09	14,47	2,38	42,37
2443	0,20	3,40	20,21	4,96	2,40	17,35
2444	0,73	14,98	315,67	14,04	28,73	336,18
2445	0,16	2,51	1,32	3,13	0,29	75,30
2446	0,10	1,06	6,55	8,11	1,95	11,62
2447	0,21	7,52	12,81	18,30	8,58	123,86
minimum	0,10	0,14	0,10	2,17	0,10	0,10
d10	0,10	0,55	3,13	5,78	0,56	8,69
d25	0,11	1,61	7,89	8,71	1,81	17,35
médiane	0,17	3,21	15,04	12,15	3,07	75,30
d75	0,30	5,44	34,09	20,78	8,13	130,67
d90	0,57	9,15	50,90	42,11	10,59	224,49
maximum	0,83	25,43	315,67	78,75	43,70	486,51
moyenne	0,25	4,69	42,06	19,63	6,48	105,68
CV (%)	81	117	191	97	150	108

Annexe 9 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-linge

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
5717	0,25	0,43	0,21	4,39	2,75	98,32
5720	0,13	0,32	0,07	1,20	0,07	49,99
5722	0,07		0,65	3,81	2,02	45,69
5727	0,23	0,59	0,15	2,09	1,69	151,79
5728	0,15	0,24	0,56	2,11	1,11	73,02
8137	0,21	0,19	0,10	30,36	1,50	561,07
8138	0,20	0,37	0,07	26,04	1,85	25,59
8139	0,08	0,77	0,10	5,91	1,57	84,42
8140	0,24	1,91	0,63	0,28	0,89	72,50
8141	0,17	0,40	1,54	11,24	8,13	4,81
2407	0,07	0,46	0,13	1,64	1,10	22,14
2408	0,08	0,41	0,26	1,12	1,60	46,24
2409	0,07	0,57	1,64	5,41	8,16	277,86
2410	0,11	0,78	0,22	1,38	0,70	36,43
2411	0,07	0,57	0,14	1,16	1,19	104,99
2412	0,08	0,26	0,17	0,75	1,54	22,01
2432	0,08	0,44	0,26	2,92	1,16	18,94
2433	0,49	0,52	0,32	2,35	0,78	90,33
2435	0,16	0,29	0,24	0,53	0,89	6,27
2442	0,17	0,44	0,92	1,73	0,28	11,85
2443	0,12	0,27	0,26	1,12	1,60	20,20
2444	0,27	1,21	0,71	2,38	6,71	229,87
2445	0,20	0,60	0,07	0,66	0,21	88,84
2446	0,47	0,39	1,54	1,68	1,42	48,27
2447	0,33	0,55	2,45	0,80	2,17	79,12
minimum	0,07	0,19	0,07	0,28	0,07	4,81
d10	0,07	0,26	0,08	0,70	0,45	14,69
d25	0,08	0,36	0,14	1,12	0,89	22,14
médiane	0,16	0,44	0,26	1,73	1,50	49,99
d75	0,23	0,58	0,65	3,81	1,85	90,33
d90	0,31	0,78	1,54	9,11	5,13	198,64
maximum	0,49	1,91	2,45	30,36	8,16	561,07
moyenne	0,18	0,54	0,54	4,52	2,04	90,82
CV (%)	65	67	116	166	109	130

Annexe 10 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC2386	0,17	3,21	0,45	3,32	0,18	62,95
04/EC2387	0,17	0,87	1,94	0,99	0,24	3,63
04/EC2388	0,17	6,56	1,99	1,71	2,84	13,84
04/EC2389	0,17	5,83	5,44	2,43	4,97	5,01
04/EC2390	0,17	2,96	50,66	5,37	2,42	33,93
04/EC2395	1,20	2,67	1,57	4,97	0,17	2,67
04/EC2396	0,19	5,63	2,37	3,17	0,31	10,09
04/EC2397	0,28	4,20	1,94	2,82	0,17	3,88
04/EC2398	0,17	0,32	0,59	2,99	0,55	4,28
04/EC2399	5,14	7,03	2,47	3,29	0,17	7,02
04/EC7241	0,17	0,60	0,73	8,44	0,71	12,40
04/EC7242	0,17	1,47	0,65	4,45	0,58	6,06
04/EC7243	0,17	0,43	0,54	7,16	0,23	7,73
04/EC7244	0,17	0,63	0,29	1,37	0,27	4,58
04/EC7245	0,17	0,84	0,63	6,09	0,17	6,16
04/EC7246	0,17	0,22	1,19	9,00	0,23	6,44
04/EC7247	0,17	0,25	0,17	2,03	0,17	4,39
04/EC7248	0,17	0,90	0,65	8,24	0,24	10,10
04/EC7249	0,18	0,38	0,72	7,39	0,29	8,32
04/EC7050	0,17	0,46	1,20	6,31	0,17	11,75
minimum	0,17	0,22	0,17	0,99	0,17	2,67
d10	0,17	0,31	0,44	1,67	0,17	3,85
d25	0,17	0,45	0,62	2,72	0,17	4,53
médiane	0,17	0,88	0,96	3,89	0,24	6,73
d75	0,17	3,46	1,95	6,53	0,56	10,51
d90	0,38	5,91	2,76	8,26	2,46	15,85
maximum	5,14	7,03	50,66	9,00	4,97	62,95
moyenne	0,48	2,27	3,81	4,58	0,75	11,26
CV (%)	236	103	291	55	164	124

Annexe 11 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC2386	0,10	2,11	0,38	1,17	0,10	32,81
04/EC2387	0,10	0,72	1,39	0,48	0,16	1,08
04/EC2388	0,10	6,49	1,88	0,53	0,20	7,24
04/EC2389	0,10	1,63	5,35	1,95	3,23	2,77
04/EC2390	0,10	1,57	49,95	3,48	1,33	6,29
04/EC2395	0,71	2,61	1,36	1,08	0,10	0,95
04/EC2396	0,10	5,52	2,24	1,76	0,24	7,56
04/EC2397	0,10	3,14	1,73	1,70	0,11	1,39
04/EC2398	0,10	0,25		1,09	0,10	0,95
04/EC2399	4,61	6,01		1,59	0,10	4,54
04/EC7241	0,10	0,53	0,59	8,13	0,57	3,25
04/EC7242	0,10	0,15	0,58	4,39	0,18	1,21
04/EC7243	0,10	0,34	0,47	7,01	0,16	1,78
04/EC7244	0,10	0,12	0,10	1,30	0,11	2,02
04/EC7245	0,10	0,76	0,56	6,02	0,10	2,98
04/EC7246	0,10	0,14	1,13	8,71	0,17	0,00
04/EC7247	0,10	0,10	0,10	1,87	0,10	1,04
04/EC7248	0,10	0,67	0,59	8,03	0,16	0,86
04/EC7249	0,10	0,27	0,65	7,20	0,23	4,94
04/EC7250	0,10	0,39	1,13	6,15	0,10	7,09
minimum	0,10	0,10	0,10	0,48	0,10	0,00
d10	0,10	0,13	0,29	1,02	0,10	0,94
d25	0,10	0,26	0,57	1,27	0,10	1,07
médiane	0,10	0,70	0,89	1,91	0,16	2,39
d75	0,10	2,23	1,64	6,36	0,21	5,28
d90	0,16	5,57	3,17	8,04	0,65	7,27
maximum	4,61	6,49	49,95	8,71	3,23	32,81
moyenne	0,36	1,68	3,90	3,68	0,38	4,54
CV (%)	284	123	296	80	193	156

Annexe 12 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavabo

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC2386	0,07	1,10	0,08	2,16	0,08	30,13
04/EC2387	0,07	0,15	0,55	0,52	0,08	2,55
04/EC2388	0,07	0,07	0,11	1,18	2,64	6,60
04/EC2389	0,07	4,20	0,09	0,47	1,74	2,24
04/EC2390	0,07	1,39	0,71	1,89	1,09	27,63
04/EC2395	0,50	0,07	0,20	3,89	0,07	1,72
04/EC2396	0,09	0,11	0,14	1,42	0,07	2,53
04/EC2397	0,18	1,06	0,21	1,13	0,07	2,49
04/EC2398	0,07	0,07	0,59	1,90	0,45	3,32
04/EC2399	0,54	1,02	2,47	1,70	0,07	2,48
04/EC7241	0,07	0,07	0,13	0,31	0,13	9,14
04/EC7242	0,07	1,32	0,07	0,07	0,40	4,86
04/EC7243	0,07	0,09	0,07	0,15	0,07	5,95
04/EC7244	0,07	0,50	0,19	0,07	0,15	2,57
04/EC7245	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	3,18
04/EC7246	0,07	0,09	0,07	0,29	0,07	6,44
04/EC7247	0,07	0,15	0,07	0,16	0,07	3,35
04/EC7248	0,07	0,22	0,07	0,21	0,08	9,23
04/EC7249	0,08	0,11	0,07	0,19	0,07	3,38
04/EC7250	0,07	0,07	0,07	0,17	0,07	4,65
minimum	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	1,72
d10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	2,45
d25	0,07	0,07	0,07	0,16	0,07	2,54
médiane	0,07	0,13	0,10	0,39	0,07	3,36
d75	0,07	1,03	0,20	1,49	0,22	6,48
d90	0,21	1,33	0,60	1,93	1,15	11,07
maximum	0,54	4,20	2,47	3,89	2,64	30,13
moyenne	0,12	0,60	0,30	0,90	0,38	6,72
CV (%)	116	163	182	113	181	118

Annexe 13 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8105	0,46	2,24	3,18	92,56	1,04	39,25
04/EC8106	1,00	3,88	18,12	5,81	4,53	41,18
04/EC8107	0,64	5,83	14,12	179,76	3,14	492,86
04/EC8108	0,33	0,35	2,44	53,62	13,71	216,11
04/EC8109	2,88	5,85	2,03	65,95	8,18	199,90
04/EC8110	1,15	2,22	5,43	91,66	3,06	104,84
04/EC2391	0,27	9,01	2,28	11,44	0,86	43,51
04/EC2392	0,25	2,34	3,18	8,12	2,46	40,01
04/EC2393	0,24	2,06	3,98	16,71	7,28	46,03
04/EC2394	0,28	4,06	0,20	76,08	0,13	9,51
04/EC2436	0,19	4,85	12,13	14,94	5,22	225,34
04/EC2437	0,17	4,52	0,75	2,95	11,94	10,17
04/EC2438	0,30	3,80	2,55	2,69	1,60	98,66
04/EC2439	0,26	2,31	5,55	2,41	2,09	59,16
04/EC2440	0,17	7,27	4,47	3,95	4,45	34,72
04/EC2441	0,17	0,69	8,34	2,67	6,33	27,69
04/EC7266	0,19	3,46	9,22	12,95	11,73	269,13
04/EC7267	0,22	0,39	0,95	7,19	0,82	13,64
04/EC7268	0,21	2,79	2,01	26,97	72,55	463,33
04/EC7269	0,17	3,48	2,06	16,68	11,13	285,44
04/EC7270	0,17	29,25	1,44	9,85	6,13	181,91
04/EC7271	0,17	0,91	1,71	8,05	3,46	18,91
04/EC7272	0,17	13,38	1,33	9,36	1,33	23,10
04/EC7273	0,17	5,97	5,20	14,43	242,16	1059,20
04/EC7274	0,50	5,40	2,24	12,32	14,25	46,88
minimum	0,17	0,35	0,75	2,41	0,82	10,17
d10	0,17	0,78	1,36	2,77	1,10	20,17
d25	0,17	2,24	2,03	7,83	2,27	38,12
médiane	0,24	3,80	2,87	12,64	5,22	53,02
d75	0,33	5,83	5,46	33,63	11,43	218,42
d90	0,86	8,31	11,25	86,99	14,14	409,96
maximum	2,88	29,25	18,12	179,76	242,16	1059,20
moyenne	0,43	5,05	4,78	30,97	18,91	168,37
CV (%)	133	115	94	138	269	139

Annexe 14 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8105	0,32	1,47	2,98	2,32	0,70	22,97
04/EC8106	0,70	2,08	17,83			1,70
04/EC8107	0,29	4,69	14,05	118,34	1,60	264,85
04/EC8108	0,10	0,10	2,38	24,96	11,37	177,03
04/EC8109	2,58	5,67	1,97	12,41	7,41	181,86
04/EC8110	0,84	1,84	5,36	14,00	2,07	68,46
04/EC2391	0,20	8,24	2,11	9,95	0,59	21,38
04/EC2392	0,10	2,03	2,74	7,18	1,17	5,89
04/EC2393	0,10	1,61	3,54	10,35	4,66	15,52
04/EC2394	0,10	3,80				
04/EC2436	0,10	3,96	11,96	12,94	3,97	68,95
04/EC2437	0,10	4,26	0,57	2,32	11,28	3,05
04/EC2438	0,24	3,50	2,38	1,88	0,37	2,74
04/EC2439	0,19	2,24	5,37	1,79	1,23	31,66
04/EC2440	0,10	6,74	4,26	3,19	3,63	19,13
04/EC2441	0,10	0,36	8,10	1,84	4,26	6,64
04/EC7266	0,12	2,65	9,10	10,42	7,00	129,10
04/EC7267	0,15	0,31	0,88	6,53	0,61	7,27
04/EC7268	0,14	2,05	1,94	22,00	10,23	196,77
04/EC7269	0,10	2,57	2,00	14,65	4,73	26,47
04/EC7270	0,10	19,02	1,06	8,72	2,29	116,71
04/EC7271	0,10	0,78	1,42	7,31	2,78	11,04
04/EC7272	0,10	8,97	1,27	8,59	0,81	5,36
04/EC7273	0,10	3,25	5,09	11,25	1,09	210,88
04/EC7274	0,43	4,57	2,17	11,26	12,56	36,12
minimum	0,10	0,10	0,57	1,79	0,37	1,70
d10	0,10	0,53	1,12	2,01	0,62	3,74
d25	0,10	1,84	1,96	5,70	1,13	7,12
médiane	0,10	2,65	2,56	10,15	2,78	24,72
d75	0,24	4,57	5,36	13,20	5,87	119,81
d90	0,60	7,64	11,10	24,07	11,07	192,30
maximum	2,58	19,02	17,83	118,34	12,56	264,85
moyenne	0,30	3,87	4,60	16,52	4,19	67,98
CV (%)	171	101	98	157	93	119

Annexe 15 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lavage des sols

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8105	0,14	0,26	0,20	90,24	0,34	16,28
04/EC8106	0,30	0,52	0,29	5,81	4,53	39,47
04/EC8107	0,36	0,57	0,07	61,42	1,55	228,01
04/EC8108	0,23	0,40	0,07	28,67	2,34	39,08
04/EC8109	0,30	0,26	0,07	53,54	0,77	18,03
04/EC8110	0,30	0,39	0,07	77,67	0,99	36,38
04/EC2391	0,07	0,77	0,17	1,49	0,26	22,13
04/EC2392	0,15	0,31	0,44	0,94	1,29	34,12
04/EC2393	0,14	0,44	0,44	6,35	2,63	30,51
04/EC2394	0,18	0,27	0,20	3,89	0,13	9,51
04/EC2436	0,09	0,90	0,17	2,00	1,25	156,39
04/EC2437	0,07	0,26	0,18	0,63	0,65	7,12
04/EC2438	0,07	0,29	0,17	0,81	1,23	95,92
04/EC2439	0,07	0,07	0,19	0,62	0,86	27,50
04/EC2440	0,07	0,53	0,21	0,76	0,83	15,58
04/EC2441	0,07	0,33	0,24	0,84	2,07	21,05
04/EC7266	0,07	0,81	0,11	2,53	4,73	140,03
04/EC7267	0,07	0,08	0,07	0,66	0,22	6,36
04/EC7268	0,07	0,75	0,07	4,97	62,32	266,56
04/EC7269	0,07	0,91	0,07	2,04	6,40	258,97
04/EC7270	0,07	10,23	0,37	1,13	3,84	65,20
04/EC7271	0,07	0,13	0,30	0,74	0,68	7,87
04/EC7272	0,07	4,41	0,07	0,76	0,52	17,74
04/EC7273	0,07	2,72	0,11	3,18	241,07	848,33
04/EC7274	0,07	0,82	0,07	1,06	1,69	10,76
minimum	0,07	0,07	0,07	0,62	0,13	6,36
d10	0,07	0,18	0,07	0,69	0,29	8,52
d25	0,07	0,27	0,07	0,81	0,68	16,28
médiane	0,07	0,44	0,17	2,00	1,25	30,51
d75	0,15	0,81	0,21	5,81	2,63	95,92
d90	0,30	1,99	0,34	58,27	5,73	246,59
maximum	0,36	10,23	0,44	90,24	241,07	848,33
moyenne	0,13	1,10	0,18	14,11	13,73	96,76
CV (%)	74	193	67	188	356	182

Annexe 16 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
03/EC8128	0,17	1,50	1,91	5,25	0,74	14,34
03/EC8129	0,17	2,17	6,16	3,17	4,96	8,36
03/EC8176	0,17	0,59	7,28	5,86	0,99	12,26
03/EC8177	0,17	3,77	7,94	1,71	0,17	6,84
04/EC2380	1,10	1,95	1,26	6,59	0,24	2,26
04/EC2381	0,59	2,57	1,35	7,36	0,17	2,72
04/EC2382	0,55	2,98	4,04	5,35	0,24	10,19
04/EC2383	1,71	2,09	1,24	70,40	0,22	79,06
04/EC2384	0,30	1,72	1,87	7,92	0,18	3,36
04/EC2385	1,19	1,72	3,70	9,04	0,29	5,80
04/EC7251	0,17	1,79	0,46	7,97	0,65	4,50
04/EC7252	0,17	1,59	1,22	24,62	0,37	1,91
04/EC7253	0,21	0,68	0,51	30,40	0,22	3,31
04/EC7254	0,18	2,28	0,42	19,01	0,38	2,43
04/EC7255	0,17	0,45	0,43	43,35	0,18	5,10
04/EC7256	0,17	1,04	3,45	79,19	0,75	6,21
04/EC7257	0,19	0,53	1,74	57,56	4,39	37,31
04/EC7258	0,17	0,30	5,65	31,90	1,33	13,08
04/EC7259	0,17	0,64	0,52	3,08	0,98	6,01
04/EC7260	0,19	0,73	1,05	8,74	1,20	33,58
04/EC7261	0,17	1,64	1,72	44,02	0,74	6,00
04/EC7262	0,17	0,64	2,57	13,32	0,53	8,55
04/EC7263	0,17	1,37	0,73	28,93	0,56	14,11
04/EC7264	0,27	1,87	0,77	12,86	0,57	8,24
04/EC7265	0,17	0,69	2,90	9,64	0,36	5,03
minimum	0,17	0,30	0,42	1,71	0,17	1,91
d10	0,17	0,55	0,48	4,00	0,18	2,54
d25	0,17	0,68	0,77	6,59	0,24	4,50
médiane	0,17	1,59	1,72	9,64	0,53	6,21
d75	0,27	1,95	3,45	30,40	0,75	12,26
d90	0,90	2,45	5,96	52,14	1,28	25,88
maximum	1,71	3,77	7,94	79,19	4,96	79,06
moyenne	0,35	1,49	2,43	21,49	0,85	12,02
CV (%)	113	59	91	102	140	137

Annexe 17 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
03/EC8128	0,10	1,19	1,81	3,91	0,62	7,62
03/EC8129	0,10	2,04	6,09	1,88	0,37	4,15
03/EC8176	0,10	0,45	7,13	2,99	0,80	8,20
03/EC8177	0,10	3,61	7,76	1,22	0,10	5,40
04/EC2380	0,10	1,49	1,02	1,49	0,17	0,34
04/EC2381	0,10	2,17	1,15	1,11	0,10	1,41
04/EC2382	0,10	2,69	3,76	1,73	0,17	6,61
04/EC2383	0,10	1,89	0,92		0,15	30,82
04/EC2384	0,10	1,12	1,65	1,77	0,11	2,58
04/EC2385	0,10	1,55	3,52	6,82	0,22	2,92
04/EC7251	0,10	1,42	0,30	7,76	0,11	1,06
04/EC7252	0,10	0,20	1,08	24,55	0,10	1,24
04/EC7253	0,10	0,51	0,33	29,85	0,10	1,32
04/EC7254	0,11	1,88	0,28	18,95	0,12	2,36
04/EC7255	0,10	0,38	0,26	42,67	0,11	2,35
04/EC7256	0,10	0,96	3,39	79,12	0,18	5,68
04/EC7257	0,10	0,37	1,68	56,75	1,85	3,22
04/EC7258	0,10	0,19	5,58	31,25	0,87	5,23
04/EC7259	0,10	0,45	0,45	2,67	0,86	2,52
04/EC7260	0,12	0,66	0,99	8,55	1,09	28,83
04/EC7261	0,10	1,18	1,65	41,90	0,23	0,27
04/EC7262	0,10	0,36	2,48	12,05	0,14	1,85
04/EC7263	0,10	1,04	0,64	28,79	0,23	3,66
04/EC7264	0,10	0,26	0,70	12,33	0,13	1,87
04/EC7265	0,10	0,51	2,83	9,20	0,28	1,86
minimum	0,10	0,19	0,26	1,11	0,10	0,27
d10	0,10	0,30	0,31	1,56	0,10	1,13
d25	0,10	0,45	0,70	2,47	0,11	1,85
médiane	0,10	1,04	1,65	8,87	0,17	2,58
d75	0,10	1,55	3,39	29,06	0,37	5,40
d90	0,10	2,11	5,89	42,44	0,86	7,97
maximum	0,12	3,61	7,76	79,12	1,85	30,82
moyenne	0,10	1,14	2,30	17,89	0,37	5,33
CV (%)	5	76	96	114	116	144

Annexe 18 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de lave-vaisselle

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
03/EC8128	0,07	0,31	0,10	1,33	0,11	6,72
03/EC8129	0,07	0,13	0,07	1,29	4,59	4,22
03/EC8176	0,07	0,15	0,15	2,87	0,19	4,07
03/EC8177	0,07	0,16	0,18	0,49	0,07	1,44
04/EC2380	1,00	0,47	0,24	5,09	0,07	1,92
04/EC2381	0,49	0,40	0,21	6,25	0,07	1,31
04/EC2382	0,45	0,29	0,28	3,62	0,07	3,58
04/EC2383	1,61	0,20	0,31	205,50	0,07	48,25
04/EC2384	0,20	0,60	0,22	6,15	0,07	0,78
04/EC2385	1,09	0,17	0,18	2,23	0,07	2,88
04/EC7251	0,07	0,38	0,16	0,21	0,55	3,44
04/EC7252	0,07	1,39	0,14	0,07	0,27	0,67
04/EC7253	0,11	0,18	0,18	0,55	0,12	1,98
04/EC7254	0,07	0,40	0,14	0,07	0,25	0,07
04/EC7255	0,07	0,07	0,17	0,69	0,07	2,75
04/EC7256	0,07	0,08	0,07	0,07	0,57	0,53
04/EC7257	0,09	0,15	0,07	0,81	2,53	34,09
04/EC7258	0,07	0,10	0,07	0,66	0,47	7,85
04/EC7259	0,07	0,19	0,07	0,41	0,13	3,49
04/EC7260	0,07	0,07	0,07	0,19	0,11	4,75
04/EC7261	0,07	0,45	0,07	2,13	0,51	5,74
04/EC7262	0,07	0,27	0,08	1,27	0,39	6,71
04/EC7263	0,07	0,33	0,08	0,13	0,33	10,44
04/EC7264	0,17	1,62	0,07	0,53	0,44	6,37
04/EC7265	0,07	0,18	0,07	0,44	0,08	3,17
minimum	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
d10	0,07	0,09	0,07	0,09	0,07	0,71
d25	0,07	0,15	0,07	0,41	0,07	1,92
médiane	0,07	0,20	0,14	0,69	0,13	3,49
d75	0,17	0,40	0,18	2,23	0,44	6,37
d90	0,80	0,55	0,23	5,73	0,56	9,41
maximum	1,61	1,62	0,31	205,50	4,59	48,25
moyenne	0,25	0,35	0,14	9,72	0,49	6,69
CV (%)	159	108	54	420	203	163

Annexe 19 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
			Lavage			
03/EC4963	0,17	0,38	1,57	3,00	0,67	20,13
03/EC4978	0,17	0,49	0,60	1,69	0,38	14,94
03/EC4990						
03/EC4992	0,17	0,72	0,96	2,34	0,50	15,27
03/EC4994	0,18	0,55	0,66	2,50	0,42	9,68
03/EC8167	0,17	0,37	0,70	6,68	0,20	5,91
03/EC8169	0,17	0,39	0,73	13,85	0,31	48,47
04/EC2413	0,17	1,16	5,00	2,41	0,17	21,76
04/EC2448	0,17	1,77	32,41	12,39	0,31	20,68
04/EC7229	0,20	0,60	0,82	10,04	2,33	8,36
04/EC7231	0,17	0,49	0,65	7,97	0,48	4,81
04/EC7233	0,17	0,83	0,75	6,54	0,17	6,06
04/EC7235						
04/EC7237						
04/EC7239	0,21	0,41	0,84	6,30	0,19	4,81
minimum	0,17	0,37	0,60	1,69	0,17	4,81
d10	0,17	0,38	0,65	2,35	0,17	4,92
d25	0,17	0,40	0,69	2,47	0,19	6,02
médiane	0,17	0,52	0,78	6,42	0,35	12,31
d75	0,17	0,75	1,11	8,49	0,49	20,27
d90	0,19	1,13	4,66	12,16	0,65	21,65
maximum	0,21	1,77	32,41	13,85	2,33	48,47
moyenne	0,17	0,68	3,81	6,31	0,51	15,07
CV (%)	9	61	239	66	116	82
			Rinçage			
03/EC4962	0,75	0,43	0,97	1,67	0,22	6,70
03/EC4977	3,52	0,47	0,86	1,51	0,19	4,83
03/EC4989	0,77	0,41	0,71	0,90	0,22	3,39
03/EC4991	0,57	0,42	2,32	2,16	0,24	5,57
03/EC4993	1,12	0,84	0,93	1,53	0,24	5,25
03/EC8166	0,29	0,62	0,50	2,81	0,17	3,28
03/EC8168	0,17	0,50	2,42	2,31	0,17	5,16
04/EC2414	0,17	0,64	0,80	1,54	0,18	7,74
04/EC2449	0,36	0,27	28,93	6,34	0,17	4,23
04/EC7230	0,17	0,21	0,76	4,74	0,32	3,40
04/EC7232	0,17	0,19	0,28	1,60	0,26	3,41
04/EC7234	0,17	0,41	0,45	5,76	0,20	3,33
04/EC7236						
04/EC7238						
04/EC7240	0,19	0,41	0,46	5,94	0,19	4,82
minimum	0,17	0,19	0,28	0,90	0,17	3,28
d10	0,17	0,23	0,45	1,51	0,17	3,34
d25	0,17	0,41	0,50	1,54	0,18	3,40
médiane	0,29	0,42	0,80	2,16	0,20	4,82
d75	0,75	0,50	0,97	4,74	0,24	5,25
d90	1,05	0,63	2,40	5,90	0,25	6,48
maximum	3,52	0,84	28,93	6,34	0,32	7,74
moyenne	0,65	0,45	3,11	2,98	0,21	4,70
CV (%)	142	40	251	66	22	30

Annexe 20 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
			Lavage			
03/EC4963	0,10	0,32	1,48	1,90	0,43	5,89
03/EC4978	0,10	0,43	0,46	0,58	0,23	5,01
03/EC4990						
03/EC4992	0,10	0,63	0,84	1,20	0,30	3,66
03/EC4994	0,10	0,39	0,50	1,30	0,27	3,19
03/EC8167	0,10	0,30	0,64	4,35	0,10	2,29
03/EC8169	0,10	0,32	0,66	1,28	0,10	6,77
04/EC2413	0,10	1,00	4,89	1,72	0,10	12,30
04/EC2448	0,10	1,71	0,10	11,37	0,24	18,66
04/EC7229	0,10	0,53	0,59	8,13	0,57	3,25
04/EC7231	0,10	0,34	0,47	7,01	0,16	1,78
04/EC7233	0,10	0,76	0,56	6,02	0,10	2,98
04/EC7235						
04/EC7237						
04/EC7239	0,1	0,34	0,56	6,02	0,10	2,98
minimum	0,10	0,30	0,00	0,58	0,10	1,78
d10	0,10	0,32	0,46	1,21	0,10	2,35
d25	0,10	0,34	0,49	1,29	0,10	2,98
médiane	0,10	0,41	0,58	3,12	0,20	3,46
d75	0,10	0,66	0,71	6,27	0,28	6,11
d90	0,10	0,98	1,41	8,02	0,42	11,74
maximum	0,10	1,71	4,89	11,37	0,57	18,66
moyenne	0,10	0,59	0,97	4,24	0,23	5,73
CV (%)	0	70	132	82	67	87
			Rinçage			
03/EC4962	0,10	0,21	0,84	1,28	0,15	2,53
03/EC4977	0,10	0,26	0,70	0,97	0,14	2,14
03/EC4989	0,10	0,22	0,62	0,67	0,13	1,11
03/EC4991	0,10	0,26	2,20	1,81	0,17	2,06
03/EC4993	0,10	0,37	0,82	1,12	0,15	1,92
03/EC8166	0,10	0,37	0,33	1,39	0,10	1,80
03/EC8168	0,10	0,30	2,29	1,31	0,10	1,67
04/EC2414	0,10	0,50	0,74	1,17	0,10	1,68
04/EC2449	0,12	0,15	27,70	5,62	0,10	2,61
04/EC7230	0,10	0,15	0,58	4,39	0,18	1,21
04/EC7232	0,10	0,12	0,10	1,30	0,11	2,02
04/EC7234	0,10	0,34	0,27	5,66	0,10	2,99
04/EC7236						
04/EC7238						
04/EC7240	0,10	0,34	0,27	5,66	0,10	2,99
minimum	0,10	0,12	0,10	0,67	0,10	1,11
d10	0,10	0,15	0,27	1,00	0,10	1,30
d25	0,10	0,21	0,33	1,17	0,10	1,68
médiane	0,10	0,26	0,70	1,31	0,11	2,02
d75	0,10	0,34	0,84	4,39	0,15	2,53
d90	0,10	0,37	2,27	5,65	0,17	2,91
maximum	0,12	0,50	27,70	5,66	0,18	2,99
moyenne	0,10	0,28	2,88	2,49	0,13	2,06
CV (%)	4	39	260	81	23	29

Annexe 21 : Concentrations particulaire (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 2 bacs »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
			Lavage			
03/EC4963	0,07	0,07	0,09	1,09	0,24	14,24
03/EC4978	0,07	0,07	0,14	1,11	0,16	9,93
03/EC4990	0,07	0,11	0,10	1,07	0,22	10,29
03/EC4992	0,07	0,09	0,12	1,14	0,20	11,61
03/EC4994	0,08	0,16	0,17	1,20	0,15	6,49
03/EC8167	0,07	0,07	0,07	2,33	0,10	3,62
03/EC8169	0,07	0,07	0,07	12,57	0,21	41,70
04/EC2413	0,07	0,16	0,11	0,70	0,07	9,46
04/EC2448	0,07	0,07	32,41	1,02	0,07	2,02
04/EC7229	0,10	0,07	0,22	1,91	1,75	5,11
04/EC7231	0,07	0,15	0,18	0,95	0,32	3,03
04/EC7233	0,07	0,07	0,18	0,52	0,07	3,08
04/EC7235						
04/EC7237						
04/EC7239	0,11	0,07	0,27	0,28	0,09	1,83
minimum	0,07	0,07	0,07	0,28	0,07	1,83
d10	0,07	0,07	0,07	0,56	0,07	2,22
d25	0,07	0,07	0,10	0,95	0,09	3,08
médiane	0,07	0,07	0,14	1,09	0,16	6,49
d75	0,07	0,11	0,18	1,20	0,22	10,29
d90	0,09	0,16	0,26	2,25	0,30	13,71
maximum	0,11	0,16	32,41	12,57	1,75	41,70
moyenne	0,07	0,09	2,63	1,99	0,28	9,42
CV (%)	20	41	341	162	161	112
			Rinçage			
03/EC4962	0,65	0,22	0,13	0,38	0,07	4,18
03/EC4977	3,42	0,21	0,16	0,54	0,05	2,69
03/EC4989	0,67	0,19	0,09	0,24	0,09	2,28
03/EC4991	0,47	0,17	0,12	0,35	0,07	3,50
03/EC4993	1,02	0,46	0,11	0,41	0,08	3,33
03/EC8166	0,19	0,25	0,18	1,42	0,07	1,48
03/EC8168	0,07	0,20	0,13	0,99	0,07	3,49
04/EC2414	0,07	0,14	0,07	0,38	0,08	6,05
04/EC2449	0,24	0,13	1,24	0,73	0,07	1,62
04/EC7230	0,07	0,07	0,18	0,35	0,15	2,20
04/EC7232	0,07	0,07	0,18	0,30	0,14	1,40
04/EC7234	0,07	0,07	0,17	0,10	0,10	0,34
04/EC7236						
04/EC7238						
04/EC7240	0,09	0,07	0,18	0,28	0,09	1,83
minimum	0,07	0,07	0,07	0,10	0,05	0,34
d10	0,07	0,07	0,10	0,24	0,07	1,41
d25	0,07	0,07	0,12	0,30	0,07	1,62
médiane	0,19	0,17	0,16	0,38	0,08	2,28
d75	0,65	0,21	0,18	0,54	0,09	3,49
d90	0,95	0,24	0,18	0,94	0,13	4,04
maximum	3,42	0,46	1,24	1,42	0,15	6,05
moyenne	0,54	0,17	0,23	0,50	0,09	2,64
CV (%)	169	64	135	72	35	56

Annexe 22 : Concentrations totales (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bac »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8170	0,17	0,58	1,30	3,56	0,19	4,59
04/EC8171	0,17	0,41	0,99	3,57	0,17	6,28
04/EC8172	0,17	1,03	4,43	5,93	3,17	46,05
04/EC2415	0,17	0,34	0,34	1,70	0,17	2,18
04/EC2416	0,17	0,76	11,46	1,54	0,28	2,64
04/EC2417	0,17	0,36	0,45	1,80	0,20	2,83
04/EC2426	0,17	0,22	1,62	2,79	0,22	27,47
04/EC2427	0,57	0,51	2,74	3,35	0,20	8,14
04/EC2428	0,33	1,53	1,02	1,50	0,18	8,53
04/EC2429	0,17	0,34	0,61	1,63	0,18	7,27
04/EC2430	0,17	0,40	4,08	1,46	0,17	30,97
04/EC2431	0,17	0,55	0,85	2,59	1,02	18,13
04/EC2450	0,17	0,62	6,75	13,45	0,24	39,14
04/EC2451	0,21	0,50	4,44	9,52	0,18	4,39
04/EC2452	0,28	0,47	4,72	11,79	0,27	13,58
04/EC2453	0,30	0,39	2,10	9,50	0,17	17,37
minimum	0,17	0,22	0,34	1,46	0,17	2,18
d10	0,17	0,34	0,53	1,52	0,17	2,74
d25	0,17	0,38	0,96	1,68	0,17	4,54
médiane	0,17	0,49	1,86	3,07	0,20	8,33
d75	0,22	0,59	4,43	6,82	0,25	20,47
d90	0,31	0,90	5,74	10,66	0,65	35,06
maximum	0,57	1,53	11,46	13,45	3,17	46,05
moyenne	0,22	0,56	2,99	4,73	0,44	14,97
CV (%)	49	57	99	85	173	93

Annexe 23 : Concentrations dissoutes (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bac »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8170	0,10	0,34	1,21	1,75	0,10	2,63
04/EC8171	0,10	0,33	0,89	2,12	0,10	3,26
04/EC8172	0,10	0,46	4,29	3,63	1,32	15,55
04/EC2415	0,10	1,00	4,89	1,72	0,10	12,30
04/EC2416	0,10	0,19	0,27	1,31	0,10	2,04
04/EC2417	0,10	0,61	11,32	1,21	0,22	1,98
04/EC2426	0,10	0,30	0,38	1,37	0,10	1,79
04/EC2427	0,10	0,16	1,44	1,77	0,10	10,09
04/EC2428	0,10	0,23	2,30	0,70	0,10	1,79
04/EC2429	0,10	0,65	0,87	0,76	0,10	1,59
04/EC2430	0,10	0,27	0,43	1,02	0,10	1,62
04/EC2431	0,10	0,31	3,96	0,96	0,10	6,00
04/EC2450	0,10	0,24	0,68	1,48	0,44	9,94
04/EC2451	0,10	1,71	0,00	11,37	0,24	18,66
04/EC2452	0,10	0,42	6,18	13,19	0,17	15,25
04/EC2453	0,14	0,24	4,11	9,16	0,12	3,36
minimum	0,10	0,16	0,00	0,70	0,10	1,59
d10	0,10	0,21	0,33	0,86	0,10	1,70
d25	0,10	0,24	0,62	1,16	0,10	1,94
médiane	0,10	0,31	2,05	1,60	0,10	5,81
d75	0,10	0,50	4,34	8,43	0,18	10,64
d90	0,18	0,83	5,53	11,25	0,34	15,40
maximum	0,23	1,71	11,32	13,19	1,32	18,66
moyenne	0,12	0,47	2,96	4,31	0,22	7,12
CV (%)	36	84	100	106	137	81

Annexe 24 : Concentrations particulaires (en µg/l) en AP et PAE dans les échantillons de vaisselle manuelle « 1 bac »

Numéro des échantillons	Alkylphénols (µg/l)		Phtalates (µg/l)			
	OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
04/EC8170	0,07	0,24	0,09	1,81	0,09	1,96
04/EC8171	0,07	0,08	0,10	1,45	0,07	3,03
04/EC8172	0,07	0,57	0,14	2,30	1,85	30,49
04/EC2415	0,07	0,16	0,11	0,70	0,07	9,46
04/EC2416	0,07	0,15	0,07	0,39	0,07	0,14
04/EC2417	0,07	0,15	0,14	0,33	0,07	0,66
04/EC2426	0,07	0,07	0,07	0,43	0,10	1,05
04/EC2427	0,07	0,07	0,18	1,02	0,11	17,38
04/EC2428	0,47	0,28	0,45	2,65	0,10	6,35
04/EC2429	0,23	0,88	0,15	0,75	0,08	6,93
04/EC2430	0,07	0,07	0,18	0,61	0,08	5,65
04/EC2431	0,07	0,09	0,12	0,50	0,07	24,98
04/EC2450	0,07	0,31	0,17	1,11	0,58	8,19
04/EC2451	0,07	0,07	32,41	1,02	0,07	2,02
04/EC2452	0,07	0,20	0,58	0,27	0,07	23,88
04/EC2453	0,07	0,26	0,33	0,36	0,07	1,03
minimum	0,07	0,07	0,07	0,27	0,07	0,14
d10	0,07	0,07	0,08	0,35	0,07	0,92
d25	0,07	0,07	0,11	0,45	0,07	1,98
médiane	0,07	0,15	0,16	0,72	0,07	6,64
d75	0,07	0,26	0,28	1,27	0,10	11,17
d90	0,12	0,39	0,49	1,96	0,26	24,21
maximum	0,47	0,88	32,41	2,65	1,85	30,49
moyenne	0,10	0,21	1,99	0,98	0,21	9,01
CV (%)	101	101	382	70	207	103

Annexe 25 : nombre annuel d'échantillons journaliers non conformes toléré (source : MEDAD, 2007)

NOMBRE D'ÉCHANTILLONS prélevés dans l'année	NOMBRE MAXIMAL d'échantillons non conformes
4-7	1
8-16	2
17-28	3
29-40	4
41-53	5
54-67	6
68-81	7
82-95	8
96-110	9
111-125	10
126-140	11
141-155	12
156-171	13
172-187	14
188-203	15
204-219	16
220-235	17
236-251	18
252-268	19
269-284	20
285-300	21
301-317	22
318-334	23
335-350	24
351-365	25

Abstract

Alkylphenols (AP) and phthalates (or Phthalate Acid Esters - PAE) are classified as endocrine-disrupting compounds. Despite a small number of studies, some data suggests that phthalates could have a negative effect on reproduction in human beings (Bocken, 2001). Recently, Bergé et al. (2014) monitored alkylphenol and phthalate concentrations in wastewater at the scale of Paris conurbation: a heavily urbanized but weakly industrialized catchment. Such type of catchment, with 8.5 million inhabitants and less than 2% of wastewater originating from industries, could therefore be used to model the fate of alkylphenols and phthalates for major cities located in industrialized countries. It has been shown that alkylphenols and phthalates are not rejected by the industry but they mainly originate from domestic wastewater. Indeed, it was observed that more than 95% of the load derived from domestic wastewater (Bergé et al., 2014).

However, the contribution of the different types of waters constituting domestic wastewater to the pollution of alkylphenols and phthalates has not been addressed so far. Our works have therefore helped to bridge this gap on the origin of four phthalate (DEP DnBP, BBP and DEHP) and two types of alkylphenols (nonylphenol and octylphenol isomers), among the most commonly studied congeners in greywater and blackwater. 165 samples of greywater, distributed into six categories (washing machine, dishwasher, dishes, cleaning floors, sink and shower) and 3 samples of black water (toilets) were collected directly from individuals. For that purpose, a specific sampling protocol for each type of water has been established then a call for volunteers was launched in the Paris region. 79 households (76 for greywater and 3 for wastewater) participated at this work leading to a unique robust database on greywater of the Paris conurbation. Significant disparities emerged between the different types of greywater. Indeed, results showed that wastewater from showers and washing machines account for more than 80% of both the phthalate and alkylphenol loads released to domestic wastewater. Therefore, it was decided to define more precisely the pollution sources of AP and PAE in both types of greywater. To do this, a decomposition of potential sources and a separate analysis of each of them led to different findings. Indeed, we demonstrated that alkyphenols and DnBP mostly originated from products used in showers and washing machines, while the other PAEs came from clothing and / or deposits that accumulated on it during the day.

During this work, APs and PAEs were also monitored during the transport of wastewater within the sewer network and in the different stages of wastewater treatment plants. Within the sewer system, almost no change in concentrations of APs and PAEs was observed despite the level of contamination found in deposits from grit chambers (35 µg/g.dw for DEHP). We highlighted a significant evolution between 2010 and 2015 of AP and PAE loads transiting in the main trunks of Seine Aval WWTP, a 5 million population-equivalent WWTP. Indeed, loads observed during this thesis were 3 to 6 times lower than those observed by Bergé (2012) in 2011 for APs and from 2 to 4 times lower for PAEs. However, DnBP differs because the flows for this congener increased by a factor of 10 between 2011 and 2015.

The work at Seine Centre wastewater treatment plant confirmed the significant abatement (over 80%) of APs and PAEs, previously observed. For the first time, the impact of three stages of treatment by biofiltration was followed. We have shown that the reductions of AP and PAE mainly occur during the phases called "decarbonisation" and nitrification. Finally, an additional study on the quality of sludge from treatment plants showed: (i) high levels of DEHP, reaching an average of 120 g/g.ms, (ii) a low impact of treatments applied to sludge (centrifugation, thermal drying ...) on the measured levels, and (iii) the low levels of other PAE and more particularly DEP would suggest that this compound would be degraded rather than transferred to the sludge.

Keywords: Alkylphenols, phthalates, greywater, sewer system, Wastewater treatment plant