

Contamination des boues urbaines issues de différentes filières d'épuration. Exemple des phtalates, des polybromodiphényl éthers, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des antibiotiques

Martine Blanchard^{1*}, Fabrice Alliot¹, Catherine Bourges¹, Cendrine Dargnat^{1*}, Annie Desportes¹, Tuc Dinh¹, Joëlle Eurin¹, Pierre Labadie², Barbara LeBot³, Sophie Mompelat³, Elodie Moreau-Guigon¹, Fatima Tamtam¹, Marie-Jeanne Teil¹, Marc Chevreuil¹

¹ EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR Sisyphe, UPMC Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

² UMR Sisyphe / CNRS, UPMC Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

³ Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé (LERES), Ecole des hautes Etudes en Santé Publique, Avenue Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes cedex/

*martine.blanchard@upmc.fr

1.	Introduction	1
2	Méthodologie	2
2.1	Présentation des 4 stations d'épuration	2
2.2	Descriptif des échantillons	3
2.3	Molécules recherchées	3
2.3.1	Phtalates	3
2.3.2	PBDE	3
2.3.3	HAP	4
2.3.4	Antibiotiques	5
2.4	Extraction-purification	6
2.4.1	Protocole phtalates, PBDE, HAP	6
2.4.2	Protocole antibiotiques	7
2.5	Protocoles analytiques	7
2.5.1	Phtalates	7
2.5.2	PBDE	7
2.5.3	HAP	8
2.5.4	Antibiotiques	8
2.5.5	Expression des résultats	8
3	Résultats Discussion	8
3.1	Phtalates	8
3.2	PBDE	9
3.3	HAP	11
3.4	Antibiotiques	12
3.5.	Estimation de l'impact de l'épandage sur les sols agricoles	13
4	Conclusions - Perspectives	14
5	Références	14

1 Introduction

Les activités anthropiques urbaines, industrielles, domestiques ou agricoles rejettent dans les eaux usées des mélanges complexes de composés organiques de synthèse. Parmi eux, se trouvent des produits toxiques, notamment des perturbateurs endocriniens et leur présence dans l'environnement est une menace pour les écosystèmes et constitue une préoccupation sociétale majeure. La Directive Européenne DCE 2000/60/EC indique une liste de 33 substances dangereuses à surveiller dans les eaux de surface.

Les stations d'épuration (STEP) dégradent en grande partie ces contaminants mais du fait de leurs propriétés physico-chimiques ou de leurs rémanences particulières, ils sont susceptibles de se retrouver à des teneurs mesurables dans les boues d'épuration qui représentent l'étape ultime du traitement des eaux usées (Paxéus, 1996).

La production de boues urbaines en France va croissant, de 900 000 t, en 2000 à 1300 000 t, en 2005 (Roy de Lachaise, 2004). Le devenir de ces boues est soit l'incinération, soit l'épandage en valorisation agricole. La connaissance de leur teneur en micropolluants organiques est donc nécessaire pour préserver la qualité de l'environnement.

Nous avons recherché dans les boues d'épuration provenant de différentes STEP, des contaminants appartenant à 4 groupes de composés organiques de synthèse représentatifs des activités anthropiques. Nous avons considéré :

1- les phtalates, utilisés comme plastifiants des polymères et dont la production mondiale est passée de 1.8 millions de t en 1975 à 4.3 millions de t en 2006 (Peijnenburg et Struijs, 2006).

2- les polybromodiphényl éthers (PBDE) présents dans les isolants (notamment, revêtements, dispositifs électriques). Aujourd'hui un seul de ces composés est autorisé mais de 1070 à 2000, 15000 t du mélange des composés pentabromés a été fabriqué (Alcock et al., 2003) et leur rémanence est très élevée.

3- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), inévitables car issus des processus de combustion. La quantité de HAP émise vers l'atmosphère au niveau national a été de 24 t en 2006 (CITEPA).

4- les antibiotiques, indispensables au niveau sanitaire des sociétés modernes. En 2002, la quantité consommée s'élève à 729 t, en médecine humaine contre 1295 t, en médecine vétérinaire (Moulin et Roux, 2004).

Les boues ont été prélevées dans 3 STEP gérées par le Syndicat intercommunal d'assainissement de l'agglomération parisienne (SIAAP), le 23/9/2008: Seine Aval (Achères), Seine Grésillons (Triel-sur-Seine), Seine Centre (Colombes) et 1 STEP gérées par le Syndicat intercommunal d'assainissement de Limours (SIAL), le 24/9/2007 : Briis-sous-Forges.

En complément, nous avons étudié:

-une boue destinée à l'épandage, prélevée sur une parcelle agricole à La Ferté-sous-Jouarre ainsi qu'un échantillon de sol avant et après épandage (4/8/2008 et 5/9/2008, respectivement).

Notre objectif principal a été de rechercher des variations de la contamination par les différentes catégories de composés, des boues provenant des 4 stations.

2 Méthodologie

2.1 Présentation des 4 stations d'épuration

Les caractéristiques respectives des stations ayant fourni les boues étudiées sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1:Présentation des 4 STEP

STEP	Seine Aval (Achères)	Seine Centre (Colombes)	Seine Grésillons (Triel)	Briis sous Forges
Type de réseau	Unitaire	Unitaire	Unitaire	Séparatif
Type de filière	- Prétraitement - Décantation - Traitement du carbone + de l'azote (nitrification/dénitrification partielle) par biofiltration	- Prétraitement - Décantation - Traitement du carbone + de l'azote (nitrification/dénitrification totale) par biofiltration	- Prétraitement - Décantation - Traitement du carbone + de l'azote (nitrification/dénitrification partielle) par biofiltration	- Prétraitement - Décantation - Traitement biologique
Capacité en E.H.	6 000 000	800 000	300 000	15 000
Capacité journalière * (m ³ j ⁻¹)	1 800 000	240 000	100 000	2 300
Milieu récepteur	Seine	Seine	Seine	Prédecelle

* par temps sec, E.H.= équivalent habitant

Le nombre d'équivalents habitants exprime la charge polluante d'un effluent par habitant par jour et correspond à une charge organique biodégradable ayant une demande en oxygène de 5 jours (DBO5) de 60 g d'O₂ par jour (Annexe 77 du décret 94/469/CEE).

2.2 Descriptif des échantillons

A la sortie des filières de traitement des eaux, les boues sont sous forme liquide ou pâteuse, avec une forte

charge solide et des traitements complémentaires sont nécessaires pour parvenir aux boues solides quel que soit leur devenir. Plusieurs types de traitements sont actuellement proposés tels que conditionnement thermique, ajout de floculant, conditionnement à la chaux, centrifugation, compostage, séchage thermique ou naturel sur lits.

Selon les stations, les opérations utilisées varient et leurs séquences sont particulières.

Ainsi, à la STEP Seine Aval (Achères), les boues ont subi digestion, épaissement, conditionnement thermique (20 bars / 150°C) et déshydratation par filtre presse.

A la STEP Seine Grésillons (Triel-sur-Seine), les boues ont subi épaissement, centrifugation, déshydratation et séchage thermique.

A la STEP Seine Centre (Colombes), les boues ont subi épaissement et déshydratation par centrifugation.

A la STEP de Briis-sous-Forges, gérée par le SIAL, les boues ont subies centrifugation et déshydratation par centrifugation.

De plus, une boue destinée à l'épandage qui provenait de la STEP Seine Aval a été prélevée sur une parcelle agricole à La Ferté-sous-Jouarre ainsi qu'un échantillon de ce sol avant et après épandage (4/8/2008 et 5/9/2008, respectivement).

2.3 Molécules recherchées

2.3.1 Phtalates

Les 6 phtalates les plus utilisés et étudiés par l'Environmental Protection Agency – USA (EPA) ont été recherchés : le di-méthyl phthalate (DMP), le di-éthyl phthalate (DEP), le di-n-butyl phthalate (DnBP), le butyl-benzyl phthalate (BBP), le di-éthyl-hexyl phthalate (DEHP) et le di-n-octyl phthalate (DnOP).

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des phtalates

Composé	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹) à 25°C	Log K _{ow} (Thomsen et al., 1999)
DMP	194	4,2 10 ³	1,8
DEP	222	1,1 10 ³	2,8
DnBP	278	11,2	4,4
BBP	312	2,7	4,6
DEHP	391	3 10 ⁻³	7,0
DnOP	391	5 10 ⁻⁴	7,0

2.3.2 PBDE

Les PBDE sont un groupe de congénères comportant 2 cycles benzéniques qui se distinguent par la substitution d'un nombre variable d'atomes de brome. Depuis 2004, seule la fabrication du congénère BDE 209 décabromé est autorisée. Cependant, du fait de la haute rémanence des PBDE, nous avons étudié 8 congénères indiqués ci-dessous par degré de bromation croissant (tableau 3).

Tableau 3 : Degré de bromation des PBDE étudiés

Numéro congénère	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209
Nombre de bromes	3 Br	4 Br	5 Br		6 Br		7 Br	10 Br

Ces composés sont lipophiles et sont peu dégradables dans l'environnement. Leur masse moléculaire est de 485,8 pour les tétrabromés et de 564,7 pour les pentabromés. Leur pression de vapeur saturante varie de 10 10⁻⁸ à 5 10⁻⁵ dans la série des congénères. Elle diminue avec l'augmentation du degré de bromation. Ils sont classés parmi les composés semi-volatils.

La Σ des 8 congénères est parfois utilisée pour évaluer la contamination d'un milieu.

Avant 2002, le profil de production industrielle des PBDE était dominé par le # 209, suivi par les # 99 et 47,

à égalité, puis par le # 100. Entre 2002 et 2004, plusieurs congénères ont été progressivement interdits et depuis 2004, seul le # 209 est autorisé. Le mélange commercial dit pentamix contient: 42% de BDE-47, 34% de BDE-99, 9% de BDE-100, 2% de BDE-153 et 2% de BDE-154.

2.3.3 HAP

Ils sont formés dans tous les processus de combustion qu'ils soient naturels ou issus des activités anthropiques. Les HAP sont donc très répandus dans l'environnement. Cependant, de par la variété de leurs structures moléculaires, ils possèdent des propriétés physico-chimiques très différentes et certains sont toxiques. Nous ne considérerons ici que des molécules comportant de 2 à 6 cycles benzéniques et ne possédant pas de radicaux substitués. L'« Environmental Protection Agency » (EPA) des Etats-Unis, a retenu 16 HAP à rechercher en priorité dans les différents compartiments de l'environnement, dont 6 (notés *) seraient cancérigènes :

naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène[‡], pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène*, benzo(k)fluoranthène**, benzo(a)pyrène**, dibenz(a,h)anthracène*, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3,c-d)pyrène**.

Les boues de stations d'épuration doivent respecter des normes pour 3 de ces HAP (notés † ci-dessus) : pour le fluoranthène, <5 mg/kg de poids sec; pour le benzo(b)fluoranthène, <de 2.5 mg kg⁻¹; pour le benzo(a)pyrène, <de 2 mg kg⁻¹.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés conditionnent leur comportement dans l'environnement. Les composés de faible poids moléculaire sont légèrement solubles dans l'eau et la solubilité diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) qui traduit l'affinité des composés pour la matière organique, varie en sens inverse (Tableau 4).

Tableau 4 : Principales caractéristiques des HAP

Composé	Abréviation	Formule brute	Poids moléculaire	Solubilité (mg/L)	K ^{ow}
Naphtalène	NAP	C ₁₀ H ₈	128,19	31	2,34 10 ³
Acénaphthylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152,21	3,8	8,32 10 ³
Acénaphtène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154,21	16,1	1,10 ⁴
Fluorène	FLU	C ₁₃ H ₁₀	166,23	1,9	1,51 10 ⁴
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178,24	4,57	1.7 10 ³
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178,24	4,5.10 ⁻²	3.5 10 ⁴
Fluoranthène	FTH	C ₁₆ H ₁₀	202,26	2,6.10 ⁻¹	1.7 10 ⁵
Pyrène	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202,26	1,3 10 ⁻¹	1.5 10 ⁵
Benzo(a)anthracène	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,30	1,1 10 ⁻²	8.1 10 ⁵
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228,30	3,3 10 ⁻³	4.5 10 ⁵
Benzo(b)fluoranthène	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,32	1,5 10 ⁻³	6.3 10 ⁵
Benzo(k)fluoranthène	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,32	8 10 ⁻⁴	1 10 ⁶
Benzo(a)pyrène	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,32	3,8 10 ⁻³	1 10 ⁶
Dibenz(a,h)anthracène	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278,36	6 10 ⁻⁴	3.2 10 ⁶
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276,34	2,6 10 ⁻⁴	-
Indéno(1,2,3,c-d)pyrène	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276,34	-	-

2.3.4 Antibiotiques

Les antibiotiques étudiés appartenait essentiellement aux familles des quinolones, fluoroquinolones et

sulfamides et choisis pour leur usage répandu. 16 molécules ont été recherchées.

Familles de quinolones et fluoroquinolones : sarafloxacin, ofloxacin, enrofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin, acide pipémidique, acide nalidixique, acide oxolinique, fluméquine, danofloxacin, difloxacin, lévofloxacin.

Famille des sulfamides : sulfaméthoxazole.

Famille des nitro-imidazolés : ornidazole.

Famille des glycopeptides : vancomycine.

Famille de pyrimidines : triméthoprime.

Seules, les caractéristiques des molécules détectées sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Caractéristiques des antibiotiques étudiés

	Usage	Masse moléculaire	Solubilité	pKa (1 -2)	Log K _{ow}	K _{oc} (L kg ⁻¹)
Triméthoprime	humain et vétérinaire	290,32	2,3 g/L ^a	7,12 ^a	0,91 ^a	905 ^d
Sulfaméthoxazole	humain quasi-exclusif	253,28	3,9 g/L ^a	6 ^a	0,89 ^a	60-300 ^d
Norfloxacin	humain et vétérinaire	319,34	178 g/L ^c	6,26 - 8,85 ^c	- 1,03 ^c	nd
Ofloxacin	humain et vétérinaire	361,38	28,3 g/L ^c	5,97 - 7,65 ^c	- 0,39 ^c	44100 ^c
Ciprofloxacin	humain	331,35	30 g/L ^b	5,90 - 8,89 ^c	0,4 ^c	6100 ^c

(^a : Gros et al., 2006, ^b : Tolls et al., 2001, ^c : Vieno et al., 2006, ^d : calculé par logiciel EPI suiteTM de l'USEPA, nd : non déterminé)

2.4 Extraction-purification

2.4.1 Protocole phtalates, PBDE, HAP

La méthode d'extraction a été réalisée sur un échantillon de boues provenant de la STEP de Marne Aval (Noisy-le-Grand) au stade ultime du traitement.

Trois méthodes ont été testées en triplicate à partir des données de la littérature:

- Soxhlet : 5 g de boue pour 300 mL de dichlorométhane pendant 24 heures (40 cycles) (Sablayrolles et al., 2005).
- Ballon à reflux : 5 g de boue pour 100 mL de dichlorométhane pendant 24 heures (Bagö et al., 2005).
- Ultra-sons : 1 g de boue pour 20 mL de dichlorométhane dans un tube en Pyrex avec bouchon Téflon pendant 2 heures (Zurmühl, 1990).

Les 3 extraits ont été centrifugés à 1000g, pendant 15 minutes, concentrés et transférés en phase hexane dans un tube en verre conique, à nouveau centrifugés et évaporés jusqu'à un volume final de 0.5 mL.

Après élimination des sulfures par agitation en présence d'1 mL de mercure et d'un copeau de cuivre, les extraits ont été dopés par 20µL d'un standard interne d'un phtalate dont l'utilisation en France est *a priori*, nulle (INRS 2006), le di-n-pentyl phtalate (DnPP) à 2 mg.mL⁻¹ puis purifiés sur phase solide (technique SPE).

Deux types de cartouches ont été expérimentés (méthode 606 – EPA) : Florisil (silicate de magnésium) pour les trois méthodes d'extraction et alumine/silice pour l'extraction par reflux. Le DnPP permet de déterminer les rendements de purification. L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 6.

Tableau 6: Teneurs en phtalates d'une boue (µg.g⁻¹ poids sec) de Marne Aval selon différentes méthodes d'extraction

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Rendement de l'étape de purification (DnPP)
soxhlet Florisil (n=3)	2,91	3,62	5,26	3,58	33,84	2,31	75 %
reflux Florisil (n=3)	10,31	1,82	1,18	1,01	54,79	1,75	67 %
ultrasons Florisil (n=3)	4,55	0,96	3,50	1,45	65,24	2,70	75 %
reflux alumine/silice (n=3)	< lq*	1,65	0,80	0,92	78,52	1,71	65 %
limite de quantification boues	0,05	0,08	0,08	0,1	0,5	0,15	

* <lq : inférieur à la limite de quantification

Parmi les 3 méthodes, les résultats ont été variables selon les composés. Les différences de rendement entre les méthodes ne sont pas explicables à partir des propriétés physico-chimiques des phtalates. En effet, le DEHP a été relativement bien extrait par les ultrasons tandis que son Kow est parmi les plus élevés. Les rendements de purification sur cartouche Florisil présentent des valeurs supérieures à celles de la purification sur cartouche alumine/silice. Bien que la méthode d'extraction par reflux et purification sur alumine/silice présente les valeurs les plus élevées pour le DEHP, celle-ci ne peut être retenue du fait de ses faibles performances pour les autres composés.

Ainsi, la technique d'extraction par ultrasons et purification sur Florisil, représente le meilleur compromis en terme de rendement et de coût et de réalisation

pour l'étude des échantillons de boues.

Le fractionnement des différentes familles de composés est réalisée sur Florisil par élution différentielle à l'aide de solvants de force éluante croissante : hexane pour la fraction des PBDE, hexane/dichlorométhane pour la fraction des HAP et hexane/diéthyléther pour la fraction des phtalates.

Les rendements de récupération des extraits purifiés sur cartouche de Florisil, ont été de 101 à 106 % pour les phtalates et de 92 à 108 % pour les PBDE.

2.4.2 Protocole antibiotiques

Les échantillons de boues ont été congelés et lyophilisés. La technique d'extraction des antibiotiques dans les matrices solides a été adaptée à partir de celle décrite par Prat (2006) et validée dans le laboratoire sur des sols et des sédiments. L'extraction par micro-ondes a donné les meilleurs résultats. Avant d'appliquer cette technique à l'extraction des boues urbaines, nous avons vérifié les rendements d'extraction de 3 antibiotiques sur 2 quantités différentes de boues (1g et 2g) dopées par 500 ng g⁻¹ de norfloxacin, ciprofloxacine et ofloxacine. Les rendements d'extraction ont été respectivement de 82%, 67%, 80%.

Les échantillons solides (2 g) ont été extraits par 50 mL d'un mélange méthanol/acide phosphorique (H₃PO₄) 1M (90/10), par micro-ondes pendant 15 minutes (SOXWAVE 100 version 230 V, Prolabo).

Les extraits ont ensuite été filtrés (filtre en fibre de verre, GFF) puis évaporés jusqu'à environ 10 mL par évaporation rotative sous vide (45 °C, 290 bar), avant d'être repris par un volume de 100 mL d'eau ultra pure, ajustés à pH 7 avec de la soude (NaOH, 50 %), puis purifiés par extraction sur phase solide (SPE).

Les extraits ont été passés à un débit de 2 ml/min sur colonnes pour SPE Oasis HLB (Waters) préalablement conditionnées par 1 ml de méthanol puis par 1 ml d'eau. Le lavage a été effectué par 2 ml d'eau contenant 5 % de méthanol et suivi de 10 mn de séchage sous vide. L'élution des cartouches a été effectuée par 5 mL de méthanol. Les extraits ont ensuite été évaporés à sec, puis dilués avec 1 mL de solution aqueuse acidifiée (acide formique à 0.01 %) contenant 10% d'acétonitrile.

2.5 Protocoles analytiques

2.5.1 Phtalates

Ils ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution (HRCG). Des précautions particulières ont été respectées pendant le traitement pour éviter la contamination des échantillons et des blancs ont été réalisés pour chaque étape. Tout le matériel utilisé était en verre et les solvants, de qualité

picograde. Les déterminations ont été réalisées avec un standard externe contenant $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de chacun des phtalates suivants : DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP et DnOP) dans l'hexane (Supelco, Bellefonte, USA - EPA phthalate esters 4S8231). La méthode d'analyse détaillée a été décrite par Dargnat et al., 2009.

2.5.2 PBDE

Le dosage des PBDE dans les matrices solides a été validé à l'aide d'un sédiment de rivière (Site du Theil, bassin du Grand Morin) dopé à 1 ng/g de poids sec. Les taux de récupération obtenus pour les différents analytes ont été compris entre 63 et 107 %. La quantification a été validée à l'aide d'un sédiment certifié (BROC-02) fourni par S. van Leewen (RIVO, Pays-Bas).

Une procédure sera développée courant 2008 ou en 2009 pour l'analyse de ce composé par LC-MS/MS. Elle permettrait de doser les différents diastéréo isomères du HBCD.

2.5.3 HAP

Les HAP sont dosés par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) selon la technique décrite par Ollivon et al (1995) .

2.5.4 Antibiotiques

Les extraits sont analysés en Chromatographie Liquide Ultra Performance couplée à la Spectrométrie de Masse en tandem (UPLC/MS/MS). La technique a été décrite par Tamtam et al., (sous presse).

2.5.5 Expression des résultats

Les limites de quantification (LQ) dépendent de la nature de la matrice et du composé considéré. Leur valeurs pour la série des phtalates est indiquée dans le Tableau 7.

Tableau 7 Limites de quantification des phtalates

Composé	Limites de quantification ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS)
DMP	50
DEP	80
DnBP	80
BBP	100
DEHP	50
DnOP	150

Les teneurs en phtalates, en HAP, en PBDE et en antibiotiques ont été exprimés en ng g^{-1} de poids sec de boue.

3 Résultats Discussion

3.1 Phtalates

Les teneurs en phtalates des boues provenant de différentes STEP sont indiquées dans le Tableau 8.

Tableau 8; Teneurs en phtalates (ng g^{-1}) des boues des 4 STEP

STEP	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	(Σ 6)
Grésillons	<LQ	238	<LQ	22	382	<LQ	648
Colombes	29	35	<LQ	<LQ	79	<LQ	143
Seine-Aval	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	308	<LQ	311
Briis-sous-Forges	213	301	274	190	1238	<LQ	2216

LQ : limite de quantification. DMP, 20 ng g^{-1} ; DEP, 30 ng g^{-1} ; DnBP, 35 ng g^{-1} ; BBP, 10 ng g^{-1} ; DEHP, 40 ng g^{-1} ; DnOP, 30 ng g^{-1} .

Si l'on considère l'ensemble des phtalates (Σ 6), elles ont été très variables, de 143 à 648 ng g^{-1} PS, pour les 3 stations du SIAAP, et nettement plus fortes (x4) pour la STEP de Briis-sous-Forges.

En comparaison, notre étude précédente a montré des teneurs (Σ 6) de boues provenant de la station de

Marne Aval (Noisy-le-Grand) beaucoup plus élevées (facteur 10^3) avec une moyenne de 77500 ng.g^{-1} PS ($n=10$) (Dargnat et al., 2009).

Une étude en Chine rapporte des teneurs en $\Sigma 6$ phtalates dans les boues de 11 STEP, également bien plus élevées que dans la présente étude mais cohérentes avec les boues de Marne Aval, variant de 11 à $114 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS (Cai et al., 2007).

Le profil de répartition des phtalates dans les boues pour toutes les stations, a montré une prédominance du DEHP, suivi du DEP sauf pour la STEP de Seine Aval où le DEP a été inférieur au seuil de quantification. La prévalence du DEHP peut s'expliquer par sa prévalence en quantité dans le profil de production industrielle des phtalates, sa moindre solubilité et son $\log K_{ow}$ élevé (Tableau 2). Le DnOP a rarement été détecté malgré son $\log K_{ow}$ élevé, du fait de son faible niveau de production. Ce type de profil avec DEHP prévalent, est en accord avec nos résultats antérieurs à Marne Aval (Dargnat et al. 2009) et d'autres études au Danemark (Fauser et al.) et en Chine (Cai et al., 2007).

Les teneurs en DEHP ont varié de 79 à 1238 ng.g^{-1} dans notre étude et se sont nettement situées en-dessous des teneurs observées à Marne Aval : $72.1 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS (Dargnat et al. 2009) et des teneurs rapportées dans la littérature : $80 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS au Canada (Barnabé et al., 2008), $91 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS en Finlande (Marttinen et al., 2003a) et 27,9 à $154 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS en Allemagne (Fromme et al., 2002).

Par ailleurs, les teneurs en DEHP des boues des 4 STEP se sont largement situées en-dessous de la limite de tolérance préconisée par l'Union Européenne pour l'épandage agricole : $100 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ PS (Aparicio et al., 2007).

Concernent les autres phtalates, les teneurs ont été également très faibles en comparaison de nos résultats antérieurs pour Marne Aval et des données de la littérature à l'échelle internationale. Pour les stations du SIAAP, certains phtalates ont parfois été inférieurs au seuil de détection (Table 4) et pour la STEP de Briis-sous-Forges, les valeurs ont été de 200 à 300 ng.g^{-1} PS (DnOP excepté).

Pour expliquer la différence de niveau de contamination entre les boues dans la présente étude et nos résultats antérieurs, la qualité des eaux usées en entrée de station apporte un premier élément de réponse. Ainsi, pour Briis-sous-Forge (la seule collectée), des concentrations en DEHP ont été seulement d'environ 1000 ng.L^{-1} ($n=3$) tandis qu'elles étaient en moyenne de $22,46 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ($n=7$) pour Marne Aval. Cependant, dans cette approche, plusieurs facteurs sont à prendre en considération tels que le temps de résidence en station, plus long pour les boues que pour les eaux usées ou encore, les conditions météorologiques car en période d'abondantes précipitations, des by-pass sont souvent mis en service qui dérivent une partie des eaux usées directement vers les rejets.

Les données de la littérature pour d'autres pays, montrent une grande dispersion des concentrations en DEHP des eaux usées en entrée de STEP. Les valeurs suivantes ont été rapportées: en Australie, $0,461 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Tan et al., 2007b) ; en Espagne, $1,901 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Regueiro et al., 2008) ; en Norvège, 4 à $13 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Vogelsang et al., 2006) ; en Finlande, 32 à $66 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Marttinen et al., 2003a).

L'étude de la boue de Seine Aval en attente d'épandage, collectée sur la parcelle agricole de la Ferté-sous-Jouarre, a montré les teneurs suivantes (ng.g^{-1}) : DMP, 5 ; DEP, 6 ; DnBP, 1 ; BBP, <LQ ; DEHP, 98 ; DnOP <LQ. Ces valeurs sont globalement inférieures de 33% à la boue prélevée en station de Seine Aval. Cette différence pourrait s'expliquer par une variabilité temporelle dans les boues. On peut aussi évoquer une activité de dégradation d'origine bactériologique (Amir et al., 2005).

Dans les sols agricoles de La Ferté-sous-Jouarre, avant ou après épandage, aucun des phtalates n'a été détecté.

3.2 PBDE

Les teneurs en PBDE des boues provenant de différentes STEP sont indiquées dans le

Tableau 9: Teneurs des PBDE (ng.g^{-1}) des boues des 4 STEP

BDE 28 BDE 47 BDE 99 BDE 100 BDE 153 BDE 154 BDE 183 BDE 209 BDE

Programme PIREN-Seine : Contamination des boues urbaines

Grésillons	0,477	12,117	10,978	1,783	1,190	0,937	0,385	204,8	232,7
Colombes	0,329	4,227	3,671	0,603	0,376	0,282	0,126	66,6	76,2
Seine-Aval	0,995	18,055	16,691	2,815	4,343	2,613	6,038	373,7	425,2
Briis-sous-Forges	0.114	5,329	4,597	0,733	0,482	0,364	0,173	46,3	58.1

LQ : limite de quantification. BDE 28, 0,26 g g⁻¹ ; BDE 47, 0,75 g g⁻¹ ; BDE 99, 0,53 g g⁻¹ ; BDE 100, 0,70 g g⁻¹ ; BDE 153, 0,69 g g⁻¹ ; BDE 154, 0,73 g g⁻¹ ; BDE 183, 1,03 g g⁻¹ ; BDE 209, 0,29 g g⁻¹.

Dans l'ensemble, les différents BDE étudiés ont été quantifiés dans les boues de toutes les stations.

Les teneurs globales en $\Sigma 8$ ont été les plus faibles pour Briis-sous-Forges et les plus fortes (facteur 8) pour Seine Aval. Ces teneurs sont du même ordre que celles d'une étude de 50 STEP en Suède, qui indique une teneur globale moyenne $\Sigma 10$ (= $\Sigma 8$ + # BDE 17 + # BDE 157) de 130 ng g⁻¹ (Law et al., 2006). A l'heure actuelle, il n'y a pas encore d'unification des congénères considérés pour l'expression de la Σ BDE et faciliter les comparaisons.

Considérant les BDE individuellement, il apparaît que le # 209 a été largement majoritaire pour les toutes boues des différentes stations. Les résultats de de Wit (2002) et de Law et al, (2006) vont dans le même sens avec des valeurs du même ordre (270 et 120 ng g⁻¹, respectivement) et ces auteurs rapportent que le # 209 est toujours majoritaire dans les boues de STEP. Ce congénère étant le plus bromé est plus lourd et donc, présente une moindre solubilité et une forte tendance à l'adsorption sur les particules. De plus, il est le seul autorisé depuis 2004, ce qui est un facteur d'abondance supplémentaire. Pour les autres congénères, il n'a pas été possible d'établir un parallèle entre les caractéristiques moléculaires par degré de bromation croissant et les teneurs quelle que soit l'origine des boues contrairement à ce nous avons observé dans une précédente étude sur les boues de Seine Aval, pour une famille de congénères comparables, les polychlorobiphényles, où les teneurs ont montré une augmentation parallèle à celle du degré de chloration (Blanchard et al., 2004). En effet, les PBDE sont très rémanents dans l'environnement et leur prohibition progressive dans la production industrielle depuis 2002 influence vraisemblablement leur profil de répartition.

Dans la boue de Seine Aval en attente d'épandage, prélevée à la Ferté-sous-Jouarre, les teneurs en # 209 et $\Sigma 8$ ont été 22,0 ng g⁻¹ et 64 ng g⁻¹, respectivement, soit 17 et 7 fois plus faibles que dans les boues prélevées en station. Cette différence pourrait être due à une variabilité temporelle des teneurs des boues. Remarquons cependant que la photo dégradation du # 209 augmente de façon linéaire avec l'intensité de la lumière solaire (Shih et Wang, sous presse) tandis que la dégradation bactérienne des PBDE reste faible (Yen et al., sous presse).

Dans les sols agricoles de la Ferté-sous-Jouarre, les teneurs en $\Sigma 8$, avant et après épandage, ont été multipliées par 2 : 0,27 et 0,40 ng g⁻¹.

3.3 HAP

Les teneurs en HAP des boues provenant de différentes STEP sont indiquées dans le Tableau 10.

Tableau 10; Teneurs des HAP (ng g⁻¹) dans les boues des 4 STEP

	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP
Grésillons	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Colombes	16,41	7,93	13,89	7,93	9,68	<LQ
Seine-Aval	31,05	14,74	24,92	13,78	16,68	<LQ
Briis-sous-Forges	1,16	0,62	1,09	<LQ	0,77	0,55

LQ : Limite de quantification. BbF, 0,19; BkF, 0,03 ng g⁻¹ ; BaP, 0,12 ng g⁻¹ ; DahA, 0,09 ng g⁻¹ , BghiP, 0,12 ng g⁻¹ ; IcdP, 0,46 ng g⁻¹

Pour des raisons analytiques, 6 HAP sur 15 ont pu être dosés dont le BaP et le BbF. Parmi les 16 HAP recherchés, 6 ont pu être quantifiés dont le BaP et le BbF. Par contre, ni le FTH, ni le PYR pourtant caractéristiques de la combustion des carburants automobiles, n'ont été détectés.

La boue provenant de Seine Aval a été la plus contaminée, suivie de celle de Colombes (moitié moindre). Ces deux stations fonctionnent sur le mode unitaire, donc les contaminants proviennent non seulement des

eaux usées d'origine domestique et industrielle mais aussi des eaux de ruissellement qui lessive les surfaces imperméables des axes de circulation automobile qui est source de HAP.

La boue provenant de Briis-sous-Forges, station fonctionnant sur le mode séparatif, a montré des teneurs moindres (10 à 15 fois plus basses que celle de Colombes).

Dans la boue provenant des Grésillons, aucun HAP n'a été quantifié, ce qui est resté inexplicé, d'autant plus que cette station est alimentée par un réseau unitaire.

Toutes les teneurs mesurées sont restées inférieures aux limites de tolérance européennes pour l'épandage agricole (BaP : 2500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, BbF : 2000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, FTH : 5000 $\mu\text{g kg}^{-1}$). De plus, elles ont été largement inférieures à celles mesurées lors de notre précédente étude des boues collectées à la station des Seine Aval où le FTH était le composé le plus abondant (moyenne : 1070 ng g^{-1}), suivi du BaP (moyenne : 370 ng g^{-1}) puis du BbF (moyenne : 240 ng g^{-1}) (Blanchard et al., 2004).

Les données de la littérature à cet égard, montrent une grande dispersion. En Espagne et au Portugal Pérez et al. (2001) ont observé des teneurs en FTH de boues variant de 55 à 700 ng g^{-1} et en Pologne, Bodzek et Janoszka (1999) ont rapporté des teneurs en FTH de boues dépassant le seuil de tolérance, variant de 5100 à 6000 ng g^{-1} .

3.4 Antibiotiques

Les teneurs en antibiotiques des boues provenant de différentes STEP sont indiquées dans le Tableau 11 et illustrées par la Figure 1.

Tableau 11: Teneurs en antibiotiques (ng g^{-1}) des boues des 4 stations

	Triméthoprime	Norfloxacine	Ciprofloxacine	Ofloxacine	Sulfaméthoxazole
Les Grésillons	<LQ	117,2	<LQ	79,9	<LQ
Colombes	11,1	20,1	<LQ	25	12,9
Seine-Aval	29,7	<LQ	27,8	11,3	<LQ
Briis-sous-Forges	<LQ	28,7	22,7	33,8	4

LQ = limite de quantification. Pour l'ensemble des composés elles varient de 3 à 5 ng g^{-1} .

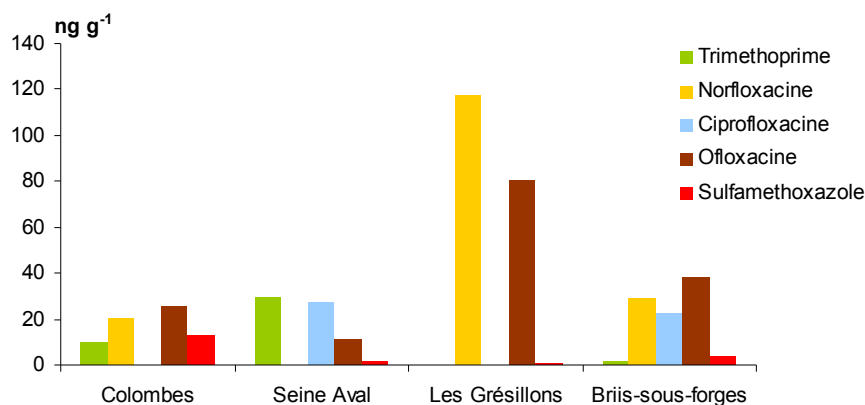


Figure 1: Teneurs en antibiotiques des boues des 4 stations

Selon les molécules et les stations, les valeurs sont dispersées. Sur les 16 molécules analysées, seules 5 ont été détectées mais de façon inconstante. Les caractéristiques physico-chimiques peuvent en partie expliquer les résultats et 2 groupes se distinguent.

Le groupe des fluoroquinolones qui ont un K_{oc} (coefficient de partage envers le carbone organique) élevé, entre 24000 et 60000 L kg^{-1} :

- L'ofloxacine a été détectée dans tous les cas.

- La norfloxacine la moins soluble des fluoroquinolones présente une teneur particulièrement élevée pour la boue des Grésillons et son absence dans la boue de Seine Aval est restée inexplicée.

- La ciprofloxacine n'a pu être quantifiée que pour 2 provenances, Seine Aval et Briis-sous-Forges à des teneurs plus faibles.

Le groupe des sulfamides et des pyrimidines qui présentent une solubilité plus forte et un K_{oc} faible (60 à 900 L kg⁻¹) :

- le sulfaméthoxazole a été très peu quantifié.

- le triméthoprime, presque toujours associé au sulfaméthoxazole a été est également très faiblement représenté.

Toutes familles d'antibiotiques confondues, le niveau de contamination des boues des 4 stations a suivi le séquence suivante du plus faible au plus élevé : Seine Aval (68,8 ng g⁻¹), Colombes (69,1 ng g⁻¹), Briis-sous-Forges (89,2 ng g⁻¹) et Les Grésillons (197,1 ng g⁻¹).

La norfloxacine et l'ofloxacine ont montré des teneurs le plus souvent inférieures à celles décrites par Xu et al., (2007) pour des boues de 4 stations en Chine, qui varient de 40 ng g⁻¹ à 372 ng g⁻¹ et de 165 ng g⁻¹ à 886 ng g⁻¹ respectivement, pour ces 2 molécules. Quant au sulfaméthoxazole, ces auteurs l'ont quantifié dans une seule des 4 stations à une teneur de 20 ng g⁻¹, ce qui est du même ordre que nos valeurs.

3.5 Estimation de l'impact de l'épandage sur les sols agricoles

En considérant un épandage de 15 t par hectare de boue sèche provenant de Seine Aval, sur une surface de 1 m² et sur une profondeur de 25 cm, d'un sol dont la masse volumique est de 2,5 g cm⁻³, l'apport des différents contaminants serait :

- 0,74 ng pour les phtalates (Σ 6),

- 1 ng pour les BDE (Σ 8),

- 0,24 ng pour les HAP (Σ 6),

- 0,16 ng pour les 5 antibiotiques étudiés.

4 Conclusions - Perspectives

Dans le contexte sociétal actuel où une multitude d'espèces chimiques toujours plus abondantes et plus diversifiées sont émises dans notre environnement par les activités anthropiques, il était intéressant de suivre simultanément différentes familles de contaminants dans les boues de plusieurs stations d'épuration.

Globalement, les boues de la STEP Seine Aval qui draine la majeure partie de l'agglomération parisienne, ont été les plus contaminées par les PBDE, les HAP et les antibiotiques tandis que pour les phtalates, les boues de la station de Briis-sous-Forges ont présenté les teneurs les plus élevées, celles de Seine Aval se situant alors seulement en troisième position.

Le devenir des contaminants au cours du traitement des eaux usées est bien documenté mais par contre, il est nécessaire d'approfondir la connaissance de leur comportement lors du traitement particulier des boues en fonction des caractéristiques physico-chimiques des composés (masse moléculaire, solubilité, K_{ow} , K_{oc}).

Nos résultats préliminaires sont généralement cohérents avec les données disponibles dans la littérature. Il faut noter que les boues d'épuration sont souvent destinées à l'épandage agricole et qu'il n'existe pas encore de seuil de tolérance des teneurs pour toutes les familles chimiques par exemple, les antibiotiques.

Ainsi, notre perspective est de comparer les teneurs des différents composés dans les boues finales issues de stations intégrant des filières de traitement des boues différentes (digestion + conditionnement thermique / déshydratation / séchage).

Un suivi de l'évolution des teneurs des contaminants lors du traitement des boues (boues prélevées avant et après digestion / boues prélevées avant et après séchage, etc...) serait également approprié.

La connaissance des teneurs en contaminants dans les boues d'épuration est d'autant plus importante que celles-ci représentent le stade ultime de l'épuration des eaux usées.

Remerciements

Nous remercions M. Vincent Rocher, Direction du Développement et de la Prospective du SIAAP, pour nous

avoir donné accès aux différents sites de prélèvement et pour ses conseils dans la rédaction de ce rapport.

5 Références

- ADEME (2001). Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. Dossier documentaire. Paris 59 p.
- Alcock RE, Sweetman AJ, Prevedouros K, Jones KC (2003). Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs, *Environ. Int.* 29: 691-698.
- Amir S., Hafidi M, Merlina G, Hamdi H, Jouraiphy A, El Gharous M, Revel J C (2005). Fate of acid esters during composting of both lagooning and activated sludges. *Process Biochemistry*, 40: 2183-2190.
- Aparicio I, Santos J L, 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.
- Bagö B., Martin Y., Mejia G., Broto-Puig F., Diaz-Ferrero J., Agut M., Comellas L (2005). Di-(ethylhexyl) phthalate in sewage sludge and post-treated sludge: quantitative determination by HRGC-MS and mass spectral characterization. *Chemosphere*, 59, 1191-1195.
- Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA. (2008). Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Research*, 42: 153-162.
- Blanchard M, Teil MJ., Ollivon D, Legenti L, Chevreuil M: Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewater and sewage sludge from the Paris area (France).. *Environmental Research*, 2004, **95**: 184-197.
- Bodzek, D., and Janoszka, B. (1999). Comparison of polycyclic aromatic compounds and heavy metal contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized regions. *Water, Air & Soil Pol.* 111, 359-369.
- Cai QY, Mo CH, Wu QT, Zeng QY, Katsoyiannis A. (2007). Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. *Chemosphere*, 68: 1751-1762.
- CITEPA. Emissions dans l'air. Site web :www.CITEPA.org
- Dargnat C, Teil M-J, Chevreuil M, Blanchard M. (2009). Phthalate transfer throughout sewerage systems. Case study of Marne Aval treatment plant (France). *Science of the Total Environment*, 407: 1235-1244.
- de Wit CA (2007). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*. 46: 583-624.
- Fauser P, Vikelsoe J, Sorensen P Carlsen L. (2003). Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant – fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research*, 37: 1288-1295
- Fromme H, Küchlert T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A.(2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, 36: 1429 – 1438.
- Gros, M., Petrovic, M. and Barcelo, D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* **70**(4): 678.
- INRS, Inventaire des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005. HST, 2006 PR 26-205-06
- Law RJ, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J de Wit C'2006). Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64: 187-208.
- Marttinen S, Kettunen R, Rintala J. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment*, 301: 1-12.
- Moulin, G. and Roux, S. (2004). Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques

en France en 2003-Bilan de cinq années d'enquête (1999 à 2003). Rapport AFSSA. Accessible à <http://www.anmv.afssa.fr/>.

- Ollivon, D., Garban, B., and Chesterikoff, A. (1995) Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pol.* 81, 135-152.
- Paxéus N. (1996). Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Research*, 30: 1115-1122.
- Peijnenburg WJGM, Struijs J. (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63: 204-215.
- Pérez, S., Guillamón, M., and Barceló, D. (2001) Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *J. of Chromato. A.* 938, 57-65.
- Prat M.D., Ramil D., Compano R., Hernandez-Arteseros J.A., Granados M. (2006). Determination of flumequine and oxolinic acid in sediments and soils by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 567, 229-235.
- Regueiro J, Liompart M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteagudo JC, Cela R. (2008). Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1190: 27-38.
- Roy de Lachaise A. (2004). Evaluation de l'impact de la valorisation agricole des boues urbaines sur la diffusion des micropolluants organiques persistants. Mémoire de Diplôme de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, Paris. 102 p.
- Sablayrolles C., Montréjaud-Vignoles M., 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.
- Shih YH, Wang CK. Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *Journal of Hazardous Materials*, In Press.
- Tamtam F., Mercier F., Eurin J., Chevreuil M., LeBot B. (sous presse). Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry performance evaluation for analysis of antibiotics in natural waters, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leush FDL, Tremblay LA, Chapman HF. (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: 64-669.
- Tolls, J. (2001). "Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environmental Science & Technology* 35(17): 3397-3406.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T. and Kronberg, L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 1134(1-2): 101.
- 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.
- Yen JH, Liao WC, Chen WC, Wang YS. Interaction of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) with anaerobic mixed bacterial cultures isolated from river sediment, *Journal of Hazardous Materials*, In Press.
- Zurmühl T. (1990). Development of a method for the determination of phthalate esters in sewage sludge including chromatographic separation from polychlorinated biphenyls, pesticides and polyaromatic hydrocarbons. *Analyst*, 115: 1171-1175.
- Xu W., Zhang G., Li X., Zou S., Li P., Hu Z., Li J. (2007). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, 41: 4526-4534.