

Transfert de phtalates par les réseaux d'assainissement.

Etude de la station Marne Aval (Noisy-le-Grand)

Cendrine Dargnat^{1*}, Marie-Jeanne Teil¹, Martine Blanchard¹, Catherine Bourges¹, Annie Desportes¹, Marc Chevreuil¹

¹ LHE, UMR Sisyphe / EPHE, UPMC, Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75005 Paris
* Cendrine Dargnat : cendrine.dargnat@ccr.jussieu.

1 Introduction

La production mondiale de phtalates est passée de 1.8 millions de tonnes en 1975 à 4.3 millions de tonnes en 2006 (Peijnenburg et Struijs, 2006). Le DEHP, le plus abondant des phtalates, entre dans la composition du chlorure de polyvinyle (PVC) utilisé pour fabriquer des matériaux de construction et dont les rejets pourraient augmenter de 80 % d'ici à 2020. La question de la contamination environnementale par les phtalates est donc d'actualité.

Les phtalates sont des perturbateurs endocriniens avérés chez les animaux tels que les Rongeurs (Harris et al., 1997), les Poissons (Norrgren et al., 1999) et également, chez l'Homme. Chez ce dernier, les principales préoccupations portent sur la fertilité et sur le développement post-natal (Kavlock et al., 2002a, 2002b, 2002c, 2002d).

Le DEHP est classé parmi les 33 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau du parlement Européen (2000/60/CE).

La circulaire du 28 juillet 2005, définit une Norme de Qualité Environnementale (NQE) en moyenne annuelle, pour le DEHP dans les eaux de surface de 1.3 µg.L⁻¹.

En Europe, l'interdiction d'emploi du DEHP dans les films alimentaires à usage unique a été précisée par la Directive Européenne 2007/19/CE. Par ailleurs, concernant l'industrie des cosmétiques, le DEHP (Directive 2004/93/CE) ainsi que le butylbenzylphtalate (Directive 2005/80/CE) ont été interdits d'emploi.

A partir de leurs différentes sources d'émission, les phtalates sont également transférés vers les eaux de surface via l'atmosphère. Ainsi, les déversoirs d'orage comme les rejets des stations d'épuration et des industries contribuent à l'apport aux rivières. Ces composés ont été détectés dans différents compartiments de l'environnement : atmosphère, eau de surface, sédiment ou boue de station d'épuration.

L'objectif de l'étude a été de déterminer l'importance des transferts de phtalates par les réseaux d'assainissement au niveau de l'agglomération de Seine-St-Denis et du Val de Marne (région parisienne), grâce à des travaux menés à la station d'épuration (STEP) Marne Aval (Noisy-le-Grand).

De plus, l'incidence de la contamination du rejet de Marne Aval sur les concentrations en Marne a été abordée.

2 Développement méthodologique pour l'analyse des phtalates sur boues urbaines

L'ensemble des procédures expérimentales déjà décrites pour les eaux brutes (Teil et al., 2007), est applicable aux boues excepté pour la phase d'extraction proprement dite.

Un échantillon de boues centrifugées (phase ultime du traitement en station d'épuration avant l'incinération) a été prélevé à la station d'épuration Marne Aval (Noisy-le-Grand) pour la mise au point de la méthode d'extraction. L'échantillon congelé a été lyophilisé pendant 210 heures, puis finement broyé à l'aide d'un micro-broyeur Culatti, entièrement métallique.

Trois méthodes d'extraction ont été testées en triplicate à partir de celles décrites par Martinen et al, 2003a ; Martinen et al, 2003b ; Bagö et al., 2005 et Sablayrolles et al., 2005:

- 1- Soxhlet : 5 g de boue pour 300 mL de dichlorométhane pendant 24 heures (40 cycles). Un blanc pour la capsule de cellulose a été réalisé pour cette méthode d'extraction.
- 2- Ballon à reflux : 5 g de boue pour 100 mL de dichlorométhane pendant 24 heures.
- 3- Ultra-sons : 1 g de boue pour 20 mL de dichlorométhane dans un tube pyrex avec bouchon téflon pendant 2 heures.

Tous les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 15 minutes à 5000 tours/min, puis concentrés et transférés en phase hexane dans un tube en verre conique, à nouveau centrifugés et évaporés à un volume final de 1 mL.

Après élimination des sulfures par agitation en présence d'un mL de Hg et d'un copeau de Cu, les extraits ont été 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.

Les rendements de purification ont été déterminés à l'aide d'un standard interne de di-n-pentyl phtalate.

L'ensemble des résultats figurent dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Tableau 1 : Teneurs en phtalates d'une boue ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Marne Aval selon différentes méthodes d'extraction

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Rendement de la purification
soxhlet florisil	2.91	3.62	5.26	3.58	33.84	2.31	75 %
reflux florisil	10.31	1.82	1.18	1.01	54.79	1.75	67 %
ultrasons florisil	4.55	0.96	3.50	1.45	65.24	2.70	75 %
reflux alumine silice	< LQ*	1,65	0,80	0,92	78,52	1,71	65 %
Limite de Quantification	0.05	0.08	0.08	0.1	0.5	0.15	

* <LQ : inférieur aux limites de quantification

Pour les 3 méthodes, les résultats sont très variables selon les composés. Les rendements de purification par florisil présentent des valeurs supérieures à ceux de la purification sur cartouche alumine/silice. De plus, bien que la méthode d'extraction par reflux et purification sur alumine/silice ait été la plus efficace pour extraire le DEHP, celle-ci ne peut être retenue car le DMP n'a pas été quantifié.

Concernant la purification sur florisil, l'extraction par ultrasons est la méthode ayant le rendement de purification le plus élevé (avec le soxhlet). Les méthodes d'extraction par ultrasons et par reflux sont les méthodes donnant les concentrations en DEHP les plus élevées. Ainsi, par la suite les échantillons seront extraits par ultrasons et purifiés sur florisil car cette méthode présente pour l'ensemble des composés le

meilleur compromis entre le rendement total de récupération et le cout opérationel (temps, quantité de solvant consommée...).

Par contre, pour cette étude, les matrices organiques ont été extraites par reflux.

3 Etude des phtalates dans une filière d'épuration classique : Marne Aval

3.1 Description de la station et méthodologie d'échantillonnage

La STEP Marne Aval située à Noisy-le-Grand traite les eaux usées des réseaux séparatifs et unitaires de 11 communes de la Seine-Saint-Denis et de la Seine-et-Marne soit 120 000 éq/habitant. Elle traite aussi en permanence les rejets de 28 entreprises et en alternance avec l'usine Seine-Amont les effluents de 31 entreprises supplémentaires situées sur les communes avoisinantes. Parmi les 28 entreprises dont les effluents sont traités de manière permanente, la moitié est susceptible de rejeter des phtalates en relation avec le secteur d'activité (industrie chimique, traitement de surface...).

La capacité moyenne de traitement est de $30\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ (de $20\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par temps sec à $55\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par conditions de fortes précipitations).

La station Marne Aval est alimentée par trois bassins versants (Figure 1):

- 1- comprenant Montfermeil et le SIABCV aboutissant à la station de relevage Albert Camus (93)
- 2- comprenant Noisy-le-Grand (93), Champs-sur-Marne (77) et Gournay-sur-Marne (93)
- 3- composé des communes de la rive droite structurée par l'ouvrage XI.

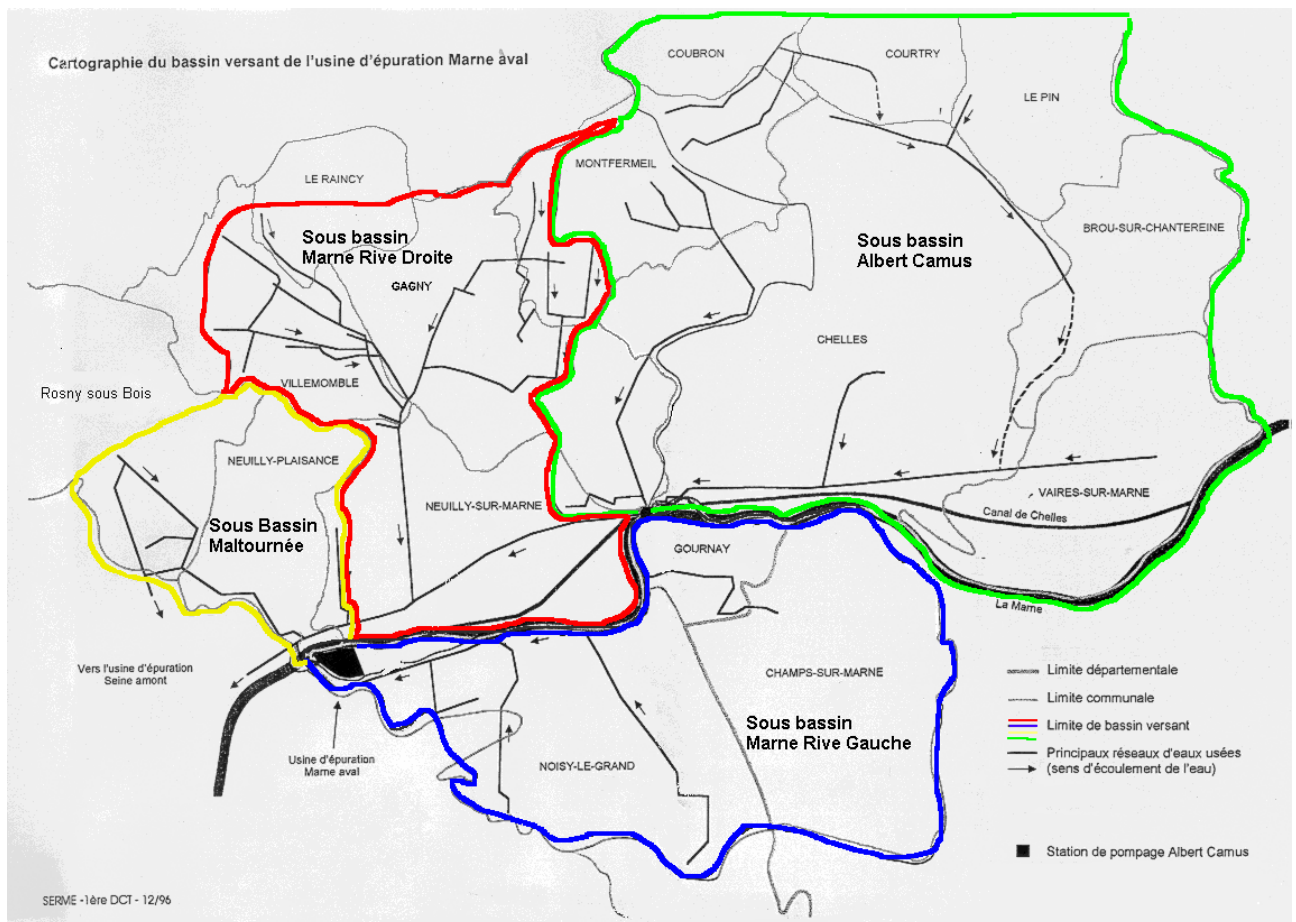


Figure 1: Carte des sous-bassins de collecte d'eaux usées de la station Marne Aval (données SIAAP, Marne Aval)

Les processus mis en œuvre dans la station, lors du traitement des eaux usées, sont indiqués sur la Figure 2.

Lors de leur arrivée à la station, les eaux brutes traversent des installations de prétraitement constituées d'un dégrilleur, d'un dessableur et d'un déshuileur. Ces procédés permettent de réaliser une première épuration des eaux en éliminant en particulier, les déchets volumineux et les graisses qui sont incinérés.

L'effluent accède ensuite à un décanteur primaire où, du fait de la faible vitesse de circulation de l'eau à travers l'ouvrage, 50 % des matières en suspension décantent pour former des boues fraîches. Il s'agit d'un décanteur classique sans dispositif de lamelles, ni ajout de réactifs coagulant (chlorure ferrique, par exemple) - flocculant (polymère). Ces ouvrages sont moins performants que les décanteurs lamellaires (Densadeg, par exemple) qui sont aujourd'hui intégrés dans la plupart des stations du SIAAP. A titre d'illustration, les concentrations en MES en sortie d'un décanteur lamellaire sont de l'ordre de 30 mg.L^{-1} . Les molécules organiques hydrophobes telles que les HAP, les PCB ou les phtalates sont piégées dans des proportions variables par ces ouvrages de décantation physico-chimique.

Les eaux arrivent ensuite, au bassin d'aération où elles sont en contact avec des boues activées (concentré de bactéries). Ce bassin fonctionne à forte charge (temps de séjour de 6 heures pour un débit moyen de $40\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$), ou à moyenne charge (temps de séjour de 3 heures pour un débit moyen de $30\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) ou encore à faible charge (temps de séjour de 6 heures pour un débit moyen de $20\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). Il assure l'élimination d'une partie importante de la pollution carbonée soluble par dégradation bactérienne aérobie qui favorise également la sédimentation de matières antérieurement non décantables.

Les eaux accèdent après à un clarificateur, où a lieu la séparation par décantation des bactéries et de l'eau débarrassée de la matière carbonée.

La majeure partie des boues activées retenues au fond du bassin est recyclée en tête du bassin d'aération et recommence un nouveau cycle. Les boues en excès vont rejoindre le décanteur primaire en tête des installations de traitement.

Les eaux sont ensuite soumises à un processus de nitrification sur lit bactérien. Durant cette étape, l'azote ammoniacal toujours présent dans l'eau, est transformé en nitrate.

L'ultime étape est la décantation finale où les boues produites par la nitrification sont retenues dans un décanteur lamellaire puis évacuées vers le traitement des boues, où elles rejoignent les boues fraîches issues du décanteur primaire.

L'effluent est finalement rejeté en aval de la station dans la Marne entre les ponts de Champigny-sur-Marne et de Chennevières.

Avant leur incinération sur site, les boues sont épaissies afin de réduire la proportion d'eau (Figure 4), puis elles sont conditionnées chimiquement pour favoriser la déshydratation avant d'être centrifugées pour obtenir une pâte à 30 % de matière sèche.

En cas de précipitations entraînant de fortes augmentations de débit, deux particularités sont à noter :

- une partie des eaux usées passe directement de la sortie du décanteur primaire vers la nitrification.
- une partie des eaux usées en sortie du décanteur secondaire peut être rejetée directement dans la

Marne.

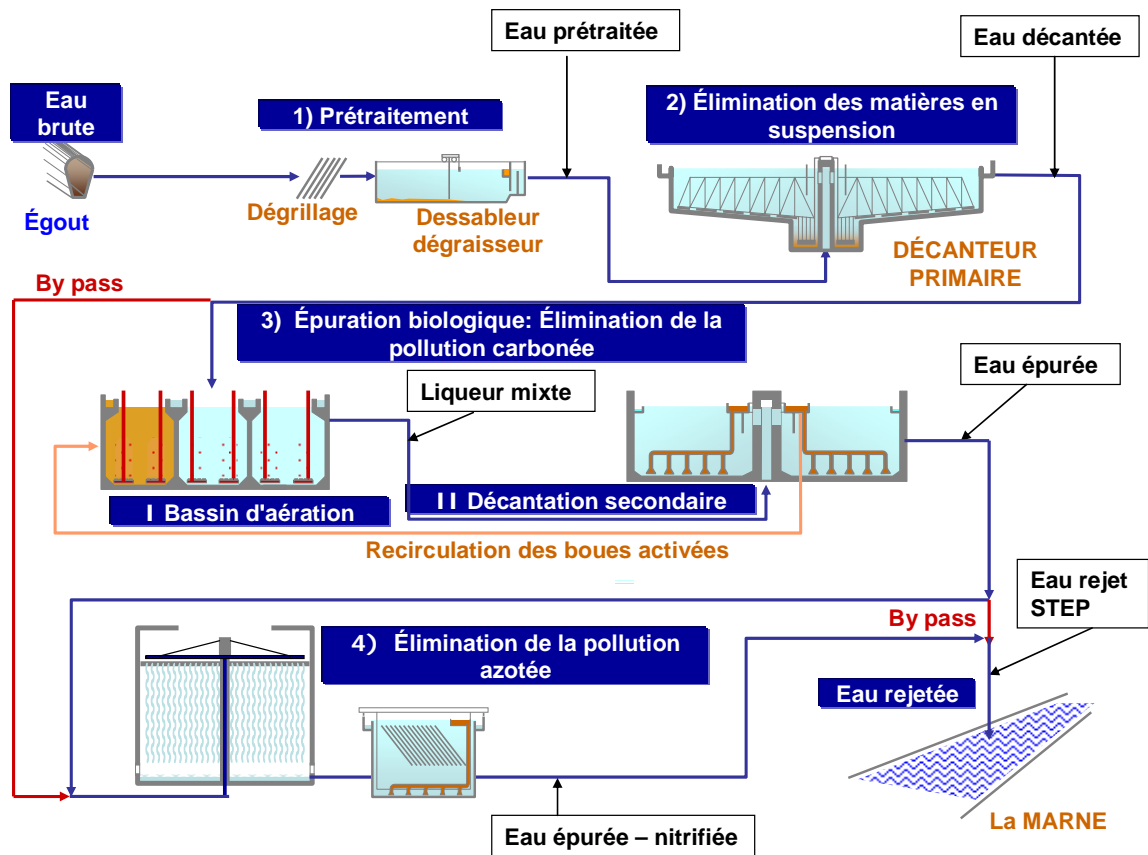


Figure 2 : Etapes du traitement des eaux usées à la station Marne Aval (Source SIAAP)

La caractérisation des phtalates dans des échantillons d'eaux brutes et de boues correspond aux principales étapes de traitement d'une station d'épuration.

Les prélèvements ont été effectués par temps sec à différentes étapes du traitement des eaux (Tableau 2), du 22 au 28 mai 2006 par les préleveurs automatiques de la station, assurant un prélèvement intégré à pas de temps réguliers sur 24 heures. Les séquences sont incomplètes du fait de la survenue de pannes de certains préleveurs au moment des prélèvements.

Les prélèvements de boues ont été effectués les 22, 23 et 24 mai 2006 après la centrifugation (boues déshydratées).

L'ensemble des échantillons a été recueilli avec un flaconnage en verre.

Tableau 2 : Calendrier des prélèvements en 2006 à Marne Aval

	Prélèvements intégrés sur 24 h						
	22/05	23/05	24/05	25/05	26/05	27/05	28/05
Eau prétraitée	X	X	X	X	X	X	X
Eau décantée*		X					
Eau épurée	X	X	X				
Eau épurée - nitrifiée	X	X	X		X		
Eau rejet STEP	X	X		X		X	X
Liqueur mixte*		X					
Boues centrifugées	X	X	X				

* Ces échantillons n'ayant été prélevés qu'une seule fois, ils ne seront pas pris en compte dans l'exploitation de nos résultats

En complément, des prélèvements instantanés ont été réalisés les 15 et 20 décembre 2006 par temps sec: eau prétraitée, eau décantée, eau épurée - nitrifiée et eau rejet STEP. Ces deux séries d'échantillons ont été purifiées sur cartouche florisil avant analyse et les concentrations en MES ont été quantifiées à chacune de ces étapes.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Traitement des eaux

Les concentrations moyennes en phtalates, obtenues à différentes étapes du traitement des eaux, sont présentées sur la Figure 3. Le composé majoritaire a été le DEHP (3.5 à 22.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) suivi du DEP (0.2 à 7.7 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Les concentrations des autres composés n'ont pas excédé l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces valeurs reflètent le profil de production industrielle des phtalates (600 000 et 20 000 tonnes par an respectivement) ainsi que leurs nombreuses applications domestiques. Il faut noter que cette distribution correspond à celles mentionnées pour les eaux usées en Europe (Vethaak et al., 2005).

Les valeurs rapportées sont, ici, du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cadre des campagnes de mesure réalisées par le CERREVE, en collaboration avec la Ville de Paris (Service technique de l'eau et de l'assainissement), dans le réseau d'assainissement parisien notamment pour le DEHP (médiane 27 $\mu\text{g.L}^{-1}$, min 16 $\mu\text{g.L}^{-1}$, max 57 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et pour le DEP (médiane 3.3 $\mu\text{g.L}^{-1}$, min 0.8 $\mu\text{g.L}^{-1}$, max 5.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Gasperi et al., 2007).

Cependant, les niveaux de contamination enregistrés pour chacun des phtalates, sont inférieurs à ceux de Vethaak et al., (2005) aux Pays Bas : 13 à 101 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEHP et 4,1 à 44 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEP, les autres niveaux étant < 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DnBP et le BBP, puis < 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DMP et le DnOP, avec des concentrations plus élevées en secteur résidentiel. Une autre étude en Finlande (Marttinen et al., 2003a), rapporte la prédominance du DEHP dans les eaux domestiques comme dans les effluents industriels (28 à 122 $\mu\text{g.L}^{-1}$), et des concentrations inférieures à 17 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour les autres composés.

Les résultats ont montré qu'en sortie de traitement biologique (boues activées et nitrification) la majeure partie du DEHP a été éliminée.

La légère augmentation des concentrations en DEP, BBP et DEHP au niveau du rejet de STEP par rapport à celles obtenues en sortie de nitrification, est la proportion d'eau ne passant pas par la nitrification en relation avec le jeu d'un by-pass (décanteur secondaire / rejet).

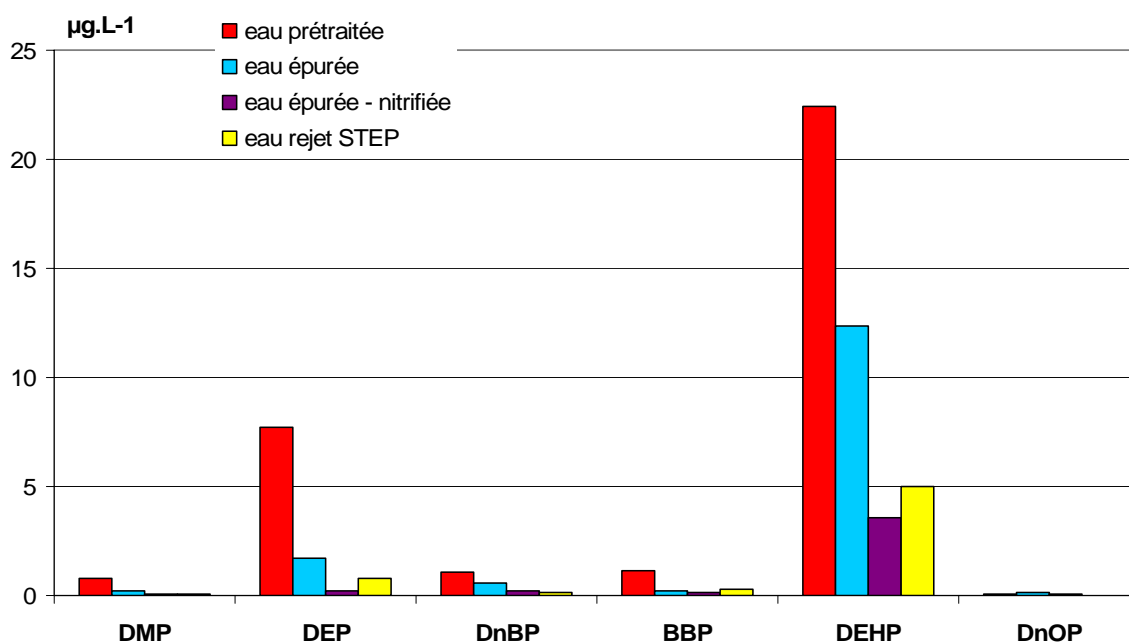


Figure 3 : Concentrations moyennes des 6 phtalates aux différentes étapes du traitement des eaux du 22 au 28 mai 2006

3.2.2 – Efficacité de la filière

Sur l'ensemble des valeurs obtenues quotidiennement durant une semaine la concentration en DEHP de l'effluent de sortie est toujours restée sous un seuil de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, évoluant entre 3.4 et $7.5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour les autres composés, les concentrations en entrée étant le plus souvent très faibles, ils ne sont pas ou peu présents dans l'effluent de sortie, avec des concentrations individuelles inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, à l'exception du DEP.

Ces valeurs dans les rejets, sont inférieures à celles rapportées par d'autres études. En Suède, au niveau de 3 stations d'épuration les concentrations étaient : pour le DEP, de 3 à $8 \mu\text{g.L}^{-1}$; pour le DBP, de 6 à $22 \mu\text{g.L}^{-1}$; pour le BBP, de 6 à $17 \mu\text{g.L}^{-1}$; pour le DEHP, de 10 à $17 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Paxéus, 1996). En Allemagne, 37 stations d'épuration présentaient des concentrations prépondérantes en DEHP, comprises entre 0.33 et $97.8 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le rendement d'épuration du DEHP a varié de 32 à 90 % et la moyenne a été de 64 % du 22 au 28 mai 2006 (Tableau 3). Un rendement similaire d'extraction du DEHP de 75 % a été observé par Fernandez et al., (2007) au Canada, dans une STEP utilisant le même principe de traitement.

Les autres phtalates : DMP, DEP, DnBP et BBP, ont été, ici, particulièrement bien éliminés, avec des rendements moyens variant de 76 à 99 %. Des valeurs comparables ont été trouvées par Tan et al. (2007) pour le BBP, 50% , le DnBP, 94% et le DEP, 98% .

Dans une étude en 1995, Clark et al a déterminé que dans les conditions optimales de fonctionnement, une station d'épuration pouvait éliminer de 70 à 100 % des polluants organiques des eaux usées. Ces rendements correspondent globalement aux processus mis en œuvre dans la STEP, mais on ne peut exclure pour les composés les plus volatils d'une part, des pertes par volatilisation lors de la circulation d'air dans le bassin d'aération et d'autre part, des pertes lors du traitement des boues à l'étape de la déshydratation, particulièrement si elles sont agitées (Byrns, 2001).

Les performances d'élimination de la station par temps sec du 22 au 28 mai sont similaires à celles déterminées sur des filières identiques de même capacité. Au Danemark, Fauser (2002), a montré des flux entrants pour le DEHP du même ordre de grandeur (240 g.j^{-1}). Pour des échantillons prélevés par temps sec sur une période de 8 jours en mai 1999, il avait déterminé des concentrations en DEHP variant de 13 à $44 \mu\text{g.L}^{-1}$ en entrée et de 0.2 à $1.7 \mu\text{g.L}^{-1}$ en sortie. L'ensemble du traitement permettant d'épurer les eaux usées en DEHP à hauteur de 96 %.

Dans une station d'épuration de Finlande, Marttinen (2003b) a rapporté que l'ensemble des traitements d'épuration éliminait 94 % du DEHP présent dans les eaux usées.

Par contre, en Norvège, Vogelsang (2006) a observé un rendement d'élimination du DEHP très variable entre 5 stations ayant des filières de traitement différentes. En effet, dans certains cas le DEHP n'a pas été éliminé par le traitement biologique (aérobie/anaérobie) tandis que le DEP a toujours été efficacement dégradé.

Tableau 3 : Evolution des concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des 6 phtalates au cours du traitement d'épuration dans la station de Marne Aval

	22/05/2006	23/05/2006	25/05/2006	27/05/2006	28/05/2006	moyenne
Eau prétraitée						
DMP	1,66	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	
DEP	1,66	1.89	3,65	7,88	25,09	8.03
DnBP	1.26	0.47	0,85	1,81	1,52	1.18
BBP	0.76	< LQ*	0,86	1,97	2,16	1.44
DEHP	11,90	35.13	34,49	11,09	11,25	20.77
DnOP	0,67	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	
Eau rejet STEP						
DMP	< LQ*	0.36	< LQ*	< LQ*	< LQ*	
DEP	< LQ*	3.83	< LQ*	< LQ*	< LQ*	
DnBP	0,35	0.25	< LQ*	0,06	0,09	0.19
BBP	0,43	0.49	0,17	0,27	0,16	0.30
DEHP	6,33	3.38	3,44	7.53	4.39	5.01
DnOP	< LQ*	0.07	< LQ*	< LQ*	< LQ*	
rendement d'élimination en %						
DMP	99	< 0				
DEP	98	< 0	99	99	99	
DnBP	72	47	96	97	94	
BBP	43	< 0	80	86	93	
DEHP	47	90	90	32	61	
DnOP	97	< 0				

* < LQ : inférieur aux limites de quantification : DMP 20 ng.L^{-1} ; DEP 30 ng.L^{-1} ; DnBP 30 ng.L^{-1} ; BBP 10 ng.L^{-1} ; DEHP 40 ng.L^{-1} ; DnOP 20 ng.L^{-1} .

Les rendements n'ont pas pu être calculés les 24 et 26 mai 2006 en absence de prélèvements du rejet de STEP.

L'expression des résultats en terme de flux journaliers (Tableau 4), a montré des flux de sortie variant de 67 à 161 g.j^{-1} pour la somme des 6 composés, les flux de DEHP étant très largement supérieurs (plus de 10 fois) à ceux des autres contaminants (excepté le DEP le 23 mai).

Tableau 4: Flux ($g.j^{-1}$) des phtalates en entrée et en sortie de STEP du 22 au 28 mai 2006

	22/05/2006	23/05/2006	25/05/2006	27/05/2006	28/05/2006	moyenne
Eau prétraitée						
débit ($m^3.j^{-1}$)	19493	18952	18533	20467	20094	19508
pluviométrie (mm)	0,7	0	1,3	0,4	0,1	0.5
DMP	32,4					
DEP	32,3	35.9	67,6	161,2	504,2	160.2
DnBP	24.6	9	15,8	37,0	30,6	23.4
BBP	14.9		15,9	40,4	43,3	28.7
DEHP	231,9	665.7	639,2	226,9	226,0	397.9
DnOP	13,0					
Eau rejet STEP						
DMP		6.8				
DEP		72.6				
DnBP	6.8	4.7		1.2	1.8	3.6
BBP	8.3	9.3	3.2	5.5	3.1	5.9
DEHP	123.5	64.0	63.8	154.1	88.3	98.7
DnOP		1.3				
Σ6	138.6	158.8	67.0	160.7	93.2	123.7

Les résultats des échantillons, en décembre 2006 par temps sec, sont indiqués dans le Tableau 5. Les rendements pour chacun des traitements ainsi que le rendement global (entrée/sortie) de la station y sont reportés.

Le débit moyen durant ces deux jours de prélèvements était de $19\,513\ m^3.j^{-1}$. Comme pour nos précédents résultats, le composé prépondérant a été le DEHP, suivi du DEP. Les concentrations et les rendements d'épuration globaux obtenus lors de ces prélèvements sont comparables à ceux de la précédente campagne effectuée en mai 2006.

Les deux traitements ont permis une élimination différente des composés. En effet, le DMP et le DEP ont été principalement éliminés lors de la nitrification (eau épurée - nitrifiée), le DnBP quant à lui, a été préférentiellement éliminé lors de la décantation primaire (eau décantée), tandis que le BBP, le DEHP et le DnOP ont été éliminés aussi efficacement par les deux traitements. Ces trois phtalates présentent le même profil d'élimination que les MES, avec une même efficacité pour chacun des traitements.

Yuan (2002) et Zeng (2004) ont rapporté que la biodégradation étant limitée pour le DEHP, l'abattement de celui ci serait davantage lié à son affinité pour la phase particulaire et à l'importance de la charge solide initiale. En effet, celle-ci atteint une valeur moyenne de $600\ mg.L^{-1}$ dans les eaux prétraitées de la station de Marne Aval. Ainsi, dans notre étude, les corrélations entre les concentrations en MES et celles en DEHP et en DEP, au cours des étapes étudiées, ont été significatives ($p < 0.001$).

Tableau 5 : Concentrations moyennes en phtalates, MES et rendement des traitements en décembre 2006

Etape	$\mu\text{g.L}^{-1}$						mg.L^{-1}	
	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	MES	
Eau prétraitée	1.000	11.360	2.523	3.912	11.703	0.207	465	
Eau décantée	0.949	4.668	0.975	0.738	5.537	0.154	165	
Eau épurée - nitrifiée	0.122	0.752	0.672	0.131	2.566	0.118	54	
Eau rejet station	0.088	0.445	0.799	0.146	3.047	0.082	24	
<i>Rendement (%)</i>								
<i>Par traitement</i>	Décantation primaire	5	59	61	81	53	26	65
	Nitrification	87	84	31	82	54	23	67
<i>Global</i>	Rejet STEP	91	96	68	96	74	60	95

3.2.3 Traitement des boues

Il existe 4 voies majeures d'élimination des composés organiques pendant un traitement classique d'eaux usées, principalement, l'adsorption sur des particules solides ou la dissolution dans des matières grasses, la biodégradation, la dégradation chimique par des processus tels que la photolyse et l'hydrolyse et enfin la volatilisation (Tan et al., 2007). D'après Birkett et Lester (2003), des techniques mécaniques comme la sédimentation entraînent une extraction significative de la phase aqueuse vers les boues primaires et secondaires.

Selon les étapes du traitement au cours desquelles sont recueillies les boues, on distingue (Figure 4):

- les boues primaires dites "fraîches", en sortie du décanteur primaire,
- les boues activées, provenant du traitement biologique des eaux qui représentent la majorité des boues produites,
- les boues centrifugées (déshydratées), composés d'environ 30 % de matière sèche sont le stade ultime avant l'incinération.

Les boues centrifugées sont formées à partir des boues fraîches, des boues activées et des boues issues de la nitrification. Il faut également tenir compte du recyclage des boues activées en quantité variable en tête du bassin d'aération ainsi que leur renvoi vers le décanteur primaire pour celles qui sont en excès. Les boues d'épuration sont ainsi, constituées d'un mélange complexe de graisses, protéines, sucres, lignine, cellulose et matériel humique (Birkett et Lester, 2003).

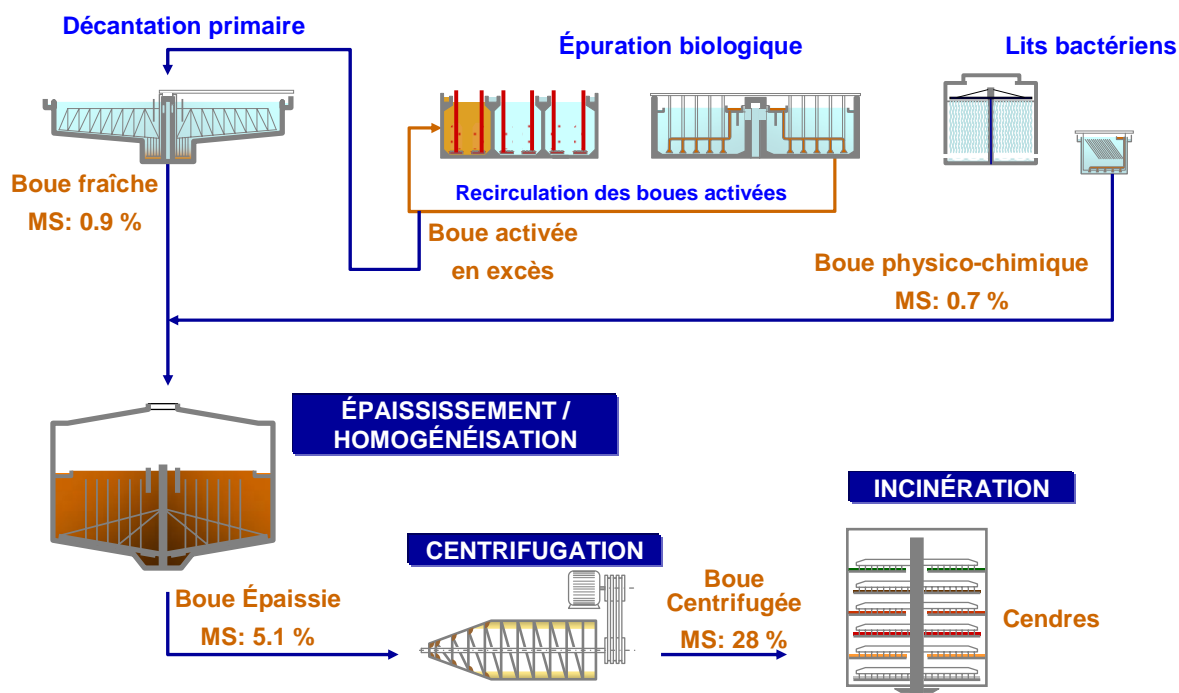


Figure 4 : Etapes du traitement des boues à la station Marne Aval (Source SIAAP)

Les teneurs obtenues dans les boues déshydratées sont représentées dans le Tableau 6. Le profil de distribution des phtalates montre que le DEHP est toujours le composé majoritaire suivi du DMP et du DnOP. Les teneurs des autres composés ne dépassent pas les $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{PS}$.

Une étude en Espagne a rapporté une teneur médiane en DEHP dans les boues déshydratées de l'ordre de $26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Abad et al., 2005).

les teneurs à Noisy-le-Grand sont trois fois plus élevées pour ce composé mais restent cependant en dessous de la limite recommandée par l'Union Européenne en 2000 pour les boues d'épandage : $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de DEHP (Aparicio et al., 2007). Les boues étant ici incinérées, cette valeur est sans objet.

Tableau 6 : Teneurs moyennes dans les boues déshydratées à Marne Aval

	Boues déshydratées ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{PS}$)	Log K_{ow}
	n = 10	
DMP	2.7	1.83
DEP	0.36	2.8
DnBP	0.12	4.4
BBP	0.38	4.6
DEHP	72.09	7.0
DnOP	1.88	7.0
$\Sigma 6$	77.53	

Les caractéristiques physico-chimiques des contaminants permettent de prédire leur devenir physique et en particulier, le K_{ow} (Tableau 7) qui indique la tendance à l'adsorption sur les particules et la biodisponibilité (Tan et al., 2007). La prévalence dans tous les cas du DEHP s'explique à la fois par sa production et par son K_{ow} élevés.

Bien qu'il soit faiblement produit et utilisé, le DnOP est le troisième composé présent dans les boues déshydratées, tandis qu'il est rarement décelé dans les eaux. Ce résultat peut s'expliquer par son coefficient de partage octanol/eau élevé influençant fortement sa tendance à l'adsorption sur les particules.

Tableau 7 : Coefficient de partage octanol/eau des 6 phtalates étudiés (d'après Thomsen et al., 1999)

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Log K_{ow}	1.83	2.8	4.4	4.6	7.0	7.0

Cependant, nos résultats obtenus à Marne Aval ne peuvent être généralisés à des stations d'épuration plus récentes et plus performantes. Ainsi, des travaux de rénovation et de modernisation actuellement en cours à Marne Aval, permettront une amélioration générale de ses performances.

4 Impact du rejet de la station Marne Aval sur la qualité des eaux de la Marne

Dans sa partie aval juste avant sa confluence avec la Seine, la Marne supporte diverses activités anthropiques (production d'eau potable et industrielle, activités nautiques variées - pêche, aviron, canoë-kayak-, navigation commerciale et de plaisance, tourisme fluvial, stationnement de bateaux...) et elle est aussi le lieu de rejets des eaux d'assainissement d'agglomérations de taille moyenne.

En mars 2007, afin d'examiner l'impact des rejets de la station Marne Aval sur le cours d'eau récepteur, nous avons effectué des prélèvements en entrée et sortie de STEP ainsi que 4 prélèvements en Marne : en amont de la STEP au Pont de Neuilly-sur-Marne, en amont du rejet de STEP au Pont de Champigny-sur-Marne, en aval du rejet au Pont de Chennevières-sur-Marne et au Pont de Maisons-Alfort (Figure 5).

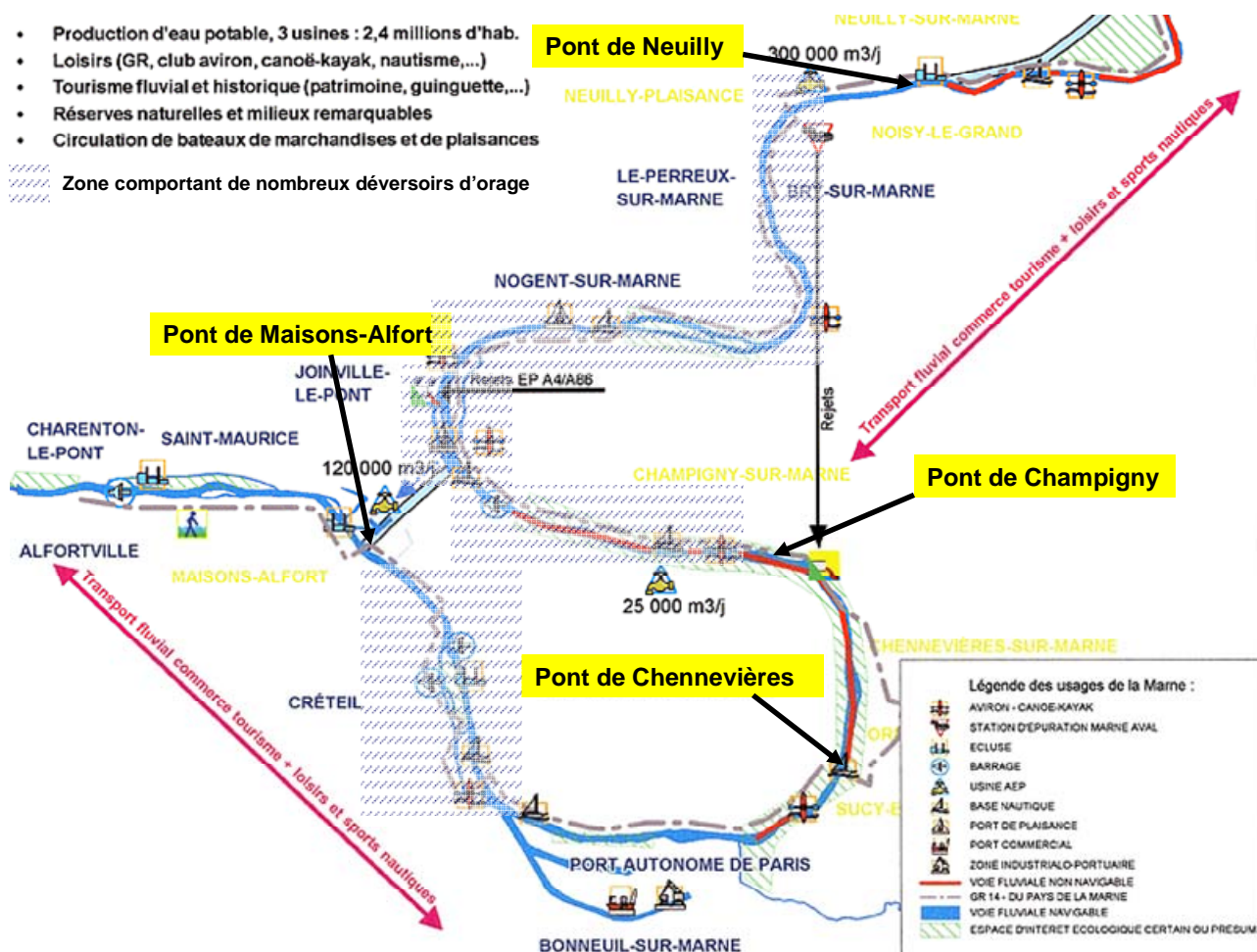


Figure 5 : Localisation des points de prélèvements sur la Marne (site www.marne-vive.com)

Le débit d'eaux usées dans la station était de $51\,360\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$, en relation avec des pluies très abondantes et la station fonctionnait en by-pass par l'apport d'eaux pluviales. En effet, bien que le réseau de collecte du bassin d'alimentation de l'usine Marne Aval soit majoritairement séparatif, il reste sensible à l'entrée d'eaux pluviales parasites conduisant à la gestion de l'excédent de volume par temps de pluie et au fonctionnement de divers by-pass.

Les concentrations de l'effluent de la STEP le jour du prélèvement ont été de : $1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DEP, $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DnBP, $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le BBP et $6.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DEHP. Le DMP et le DnOP n'ont pas été quantifiés.

En Marne, la concentration du composé majoritaire, le DEHP, a été multipliée par 2.3 entre le pont de Neuilly ($307\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) et le pont de Champigny ($707\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figure 6). Cette augmentation pourrait s'expliquer par les débordements des nombreux déversoirs d'orages situés dans cette zone (une vingtaine entre le pont de Neuilly et celui de Champigny) ainsi que par des apports par ruissellement de temps de pluie provenant des toitures et des chaussées des zones urbaines environnantes ainsi que des autoroutes A4 et A86. En aval du rejet de la STEP Marne Aval, au pont de Chennevières, la concentration en DEHP a été de $574\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le DnBP, second composé le plus abondant, a montré une augmentation au niveau du pont de Maisons-Alfort (de 149 à $220\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) mais beaucoup plus modérée que celle du DEHP au pont de Champigny. Cette légère augmentation peut être due à des apports par les déversoirs d'orages situés en amont du pont de Champigny. Les concentrations en DMP, DEP et BBP, qui ont été comprises entre 22 et $91\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ont légèrement diminué de l'amont vers l'aval. Le DnOP n'a pas été quantifié lors de ces prélèvements en Marne.

Ainsi, les augmentations de concentrations de phtalates en Marne par temps de pluie, dépendent d'avantage des apports des déversoirs d'orage que ceux des rejets de la STEP.

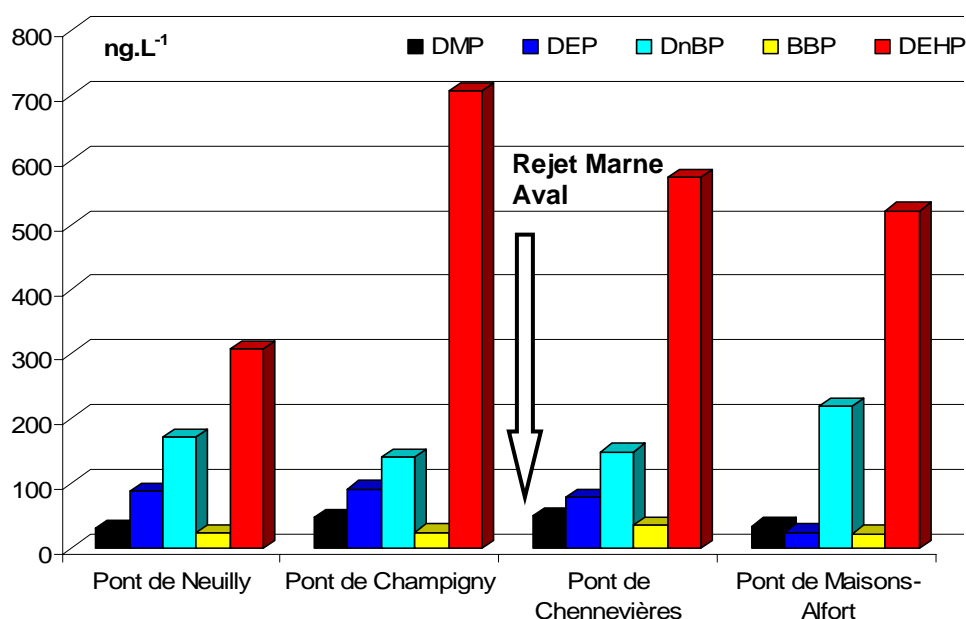


Figure 6 : Concentrations de 5 phtalates dans les eaux de la Marne par temps de pluie en amont et en aval de rejets de déversoir et de station d'épuration (Marne Aval).

Le débit de la Marne le jour du prélèvement était de $286 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, celui de Marne Aval de $0.595 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La pluviométrie journalière était de 6.8 mm à Paris-Montsouris ce jour là (pluviométrie la plus importante du mois de mars 2007).

Le flux en somme des 6 phtalates ($\Sigma 6$), calculé à partir de ces données est indiqué dans le Tableau 8.

Le flux en $\Sigma 6$ composés à Marne Aval a été près de 4 fois supérieures au flux moyen en $\Sigma 6$ observé en période de temps sec lors de nos prélèvements de mai 2006.

Tableau 8 : Flux de phtalates ($\text{g} \cdot \text{j}^{-1}$) en Marne et au niveau du rejet de Marne Aval

	Mars 2007 (temps de pluie)					Mai 2006 (temps sec)
	Pont de Neuilly	Pont de Champigny	Pont de Chennevières	Pont de Maisons-Alfort	Eau rejet Marne Aval	Eau rejet Marne Aval
S6	14789	24447	21111	19848	475	124

5 Conclusion

Les six phtalates les plus utilisés, ont été suivis au cours du traitement d'épuration des eaux usées par la station de Marne Aval à Noisy-le-Grand (93).

Dans les eaux usées d'entrée, le composé majoritaire a toujours été le DEHP suivi du DEP ainsi qu'à toutes les étapes. Cette répartition est conforme à celle du profil de production des phtalates. Les ordres de grandeur des concentrations dans les eaux usées sont conformes à ceux d'autres études réalisées en région parisienne et en Europe.

Le rendement d'extraction du DEHP sur la période étudiée, a varié de 32 à 90 %. L'élimination des autres composés : DMP, DEP, DnBP et BBP a présenté des valeurs variant de 43 à 99 % et comparables à celles observées dans d'autres STEP en Europe.

Concernant le traitement des boues, le composé majoritaire a également été le DEHP. A noter que le DnOP a été le troisième composé le plus quantifié dans les boues tandis qu'il n'était que rarement quantifié dans les eaux. La répartition des composés dans les boues a été en rapport avec la valeur de leur coefficient de partage octanol/eau.

Par temps de pluie, le rejet de Marne Aval présente un impact négligeable par rapport à celui des déversoirs d'orage.

6 Remerciements

Nous remercions Madame S. Lopez et Monsieur J.-L. Almayrac de la station Marne-Aval pour leur contribution technique et leurs conseils ainsi que Monsieur V. Rocher, du SIAAP, pour l'intérêt qu'il a accordé à notre étude.

7 Références bibliographiques

- Abad E., Martinez C., Planas O., Palacios O., Caixach J. and Rivera J. (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, **61**, 1358-1369.
- 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 plant. *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)phtalate in sewage sludge and post-treated sludge: quantitative determination by HRGC-MS and mass spectral characterization. *Chemosphere*, **59**, 1191-1195
- Birkett JA., Lester JN. (2003). Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes. CFR PressLLC, Boca Raton, FL.
- Byrns G. (2001). The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research*, **35**, 2523-2533.
- Clark B., Henry JG., Mackay D., (1995). Fugacity analysis and model of organic chemical fate in a sewage treatment plant. *Environmental Science and Technology*, **29**, 1488-1494.
- EPA (2002) Appendix A to part 136. Method for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Method 606- Phthalate ester.
- EU RA DEHP. EU risk assessment. Bis(2-ethylhexyl)phthalate CAS-No. 117-81-7. Consolidated final report, September 2001.
- Fausser 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.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R. (2007). Polluants prioritaires dans les eaux usées et les rejets urbains de temps de pluie : cas de Paris (France). Actes du congrès GRUTTEE – Pau – Octobre 2007.
- Harris C.A., Henttu P., Parker M.G. & Sumpter J.P. (1997). The estrogenic potential of phthalate esters in vitro. *Environ. Health Persp.* **105**, 802 –811.
- Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P. et al., (2002a). NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: phthalates expert report on the reproductive and developmental toxicity of BBP. *Reprod Toxicol*, **16**, 453-487.
- Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P. et al., (2002b). NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: phthalates expert report on the reproductive and developmental toxicity of DnOP. *Reprod Toxicol*, **16**, 721-734.
- Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P. et al., (2002c). NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: phthalates expert report on the reproductive and developmental toxicity of DnBP. *Reprod Toxicol*, **16**, 489-527.
- Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P. et al., (2002d). NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: phthalates expert report on the reproductive and developmental toxicity of DEHP. *Reprod Toxicol*, **16**, 529-653.
- Marttinen S, Kettunen R, Rintala J. (2003a). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The Science of the Total Environment*, **301**, 1-12.
- Marttinen S, Kettunen R, Sormunen K.M., Rintala J. (2003b). Removal of bis(2-ethylhexyl)phtalate at a sewage treatment plant. *Water Research*, **37**, 1385-1393.
- Norrgren L., Blom A., Andersson, P.L., Börjeson H., Larsson D.G.J., Olsson P.-E. (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.
- Paxéus N. 1996. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Research*, **30**, 1115-1122.
- Peijnenburg W. J. G.M., Struijs J. (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **63**, 204-215.

- Sablayrolles C., Montréjaud-Vignoles M., Benanou D., Patria L., Treilhou M. (2005). Development and validation of methods for the trace determination of phtalates in sludge and vegetables. *Journal of Chromatography A*, **1072**, 233-242.
- Tan B.L.L., Hawker D.W. , Müller J.F., Leush F.D.L., Tremblay L.A., Chapman H.F. (2007) Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, **69**, 644-654.
- Teil MJ, Blanchard M, Dargnat C, Tiphagne K, Desportes A, Chevreuil M (2007). Caractérisation des phtalates dans les échantillons de station d'épuration. Rapport GDR PIREN-SEINE 2006, Axe Thématique IV, 11 p.
- Thomsen M., Rasmussen A.G., Carlsen L. (1999). SAR/QSAR approaches to solubility, partitioning and sorption of phtalates, *Chemosphere*, **38**, 2613-2624.
- Vethaak A.D., Lahr J., Schrap S.M., Belfroid A.G., Rijs G.B.J., Gerritsen A., de Boer J., Bulder A.S., Grinwis G.C.M., Kuiper R.V., Legler J., Murk T.A.J., Peijnenburg W., Verhaar H.J.M., de Voogt P. (2005). An integrated assessment of oestrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere*, **59**, 511-524.
- Vogelsang C., Grung M., Jantsch T.G., Tollefsen K.E., 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.
- Yuan, S.Y., Liu, C., Liao, C.S., Chang, B.V. (2002). Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere*, **49**, 1295-1299.
- Zeng F, Kunyan C, Li X, Fu J, Sheng G. (2004). Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FSI. *Process Biochemistry*, **39**, 1125-1129.