

Contamination des eaux usées de l'agglomération parisienne par les micropolluants poly aromatiques : HAP et PCB

Donatienne OLLIVON, Brigitte GARBAN, Martine BLANCHARD, Marie-Jeanne TEIL, et Marc CHEVREUIL (Laboratoire d'Hydrologie et Environnement, EPHE, UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris).

Introduction

L'action de recherche 5.3 « Origines, qualité et évolution des apports en composés aromatiques (PCB et HAP) aux stations d'épuration » s'est focalisée sur la contamination des eaux usées. Les Polychlorobiphényles (PCB) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont classés dans les Polluants Organiques Persistants (POP).

Les études réalisées par l'Institut d'Hydrologie et Climatologie IHC (Granier *et al.*, 1988; Chevreuil, 1989) et par l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (De Alencastro, 1994) sur les entrées de PCB en station d'épuration avaient révélé une contamination notable sans toutefois permettre d'en déterminer l'origine exacte. L'origine des micropolluants polyaromatiques (PCB et HAP) en réseau d'assainissement reste une question d'actualité. En effet la pollution des organochlorés contrairement à d'autres pollutions n'a pas significativement baissé depuis dix ans ("La Seine en son bassin", Chapitre 12, 1998), et le cas des HAP a été peu étudié sur les eaux usées (Paxéus *et al.*, 1992; Pham & Proulx 1997). Enfin la mise en application de nouvelles normes européennes plus strictes sur les possibilités de recyclage des boues issues de l'assainissement impose une identification des sources et de leurs contributions respectives pour parvenir en second lieu à une amélioration de la qualité des effluents et des boues. Les principales sources d'apport aux collecteurs d'eaux usées urbaines sont les effluents domestiques, les effluents industriels, les eaux de pluies et de ruissellement et les eaux de voirie qui collectent les dépôts secs, les poussières dues à l'érosion des bitumes, les huiles et autres détrit.

1. Echantillonnage et méthodologie

Les échantillons ont été prélevés le 27 novembre 1998 dans les émissaires d'entrée aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne à l'aval immédiat du dégrillage : Seine Amont (Valenton, 300 000 m³.j⁻¹), Seine Centre (Colombes, 240 000 m³.j⁻¹), Seine Aval (Achères, 2 100 000 m³.j⁻¹) et Marne Aval (Noisy, 28 000m³.j⁻¹). Le jour du prélèvement la tranche Achères III était en chômage et l'émissaire Clichy - Achères (branche d'Argenteuil) raccordé à la station Seine Centre. A cette station l'échantillonnage a été fait dans le bassin de mélange.

Le jour même 1,5 L d'eau ont été extraits respectivement pour la détermination des HAP et des PCB. La technique consiste en une extraction liquide - liquide dans le flacon de prélèvement par 3 fois 150 mL d'un mélange hexane - dichlorométhane (85/15 v/v). Pour chaque détermination les extraits sont rassemblés et concentrés à 1 mL. Pour le dosage des HAP l'extrait est purifié selon la méthode de Dircksens (1987), adaptée avec des colonnes « solid phase extraction » BAKERBOND d'alumine et silice, puis chromatographiés sur colonne Vydac 201TP5415 avec un chromatographe HPLC Dionex 4500i équipé de 2 détecteurs, UV - visible et fluorimétrique, une barrette de diodes en série permet la confirmation des composés. Les conditions analytiques sont décrites en détail par Ollivon *et al.* (1995).

Pour le dosage des PCB, l'extrait est purifié par une agitation de 5 min avec 2 mL d'acide sulfurique fumant à 7 % d'oléum. Les PCB ont été dosés par CPG sur une colonne capillaire de silice de type SPB5 (30 m, Ø int. 0,2 mm, 0,2 µm), couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD). L'identification et la quantification de 19 des principaux composés ont été réalisées à partir d'un mélange standard d'Aroclor 1242, 1254, 1260 certifié du BCR. (Blanchard *et al.*, 1997).

2. Concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux usées

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques très répandus dans l'environnement. Les principales sources de pollution par les HAP sont anthropiques : transport routier et fluvial, combustion des combustibles fossiles (charbon, fuel, pétrole), combustion incomplète de produits organiques (chauffage au fuel, feux de forêts...) et certaines activités industrielles. Les HAP se retrouvent dans les émissions des gaz d'échappement et dans les matières particulaires émises par les moteurs à combustion interne, en particulier les moteurs diesel. Dans les rivières, ils ont une forte affinité pour les matières particulaires. Leur solubilité dans l'eau varie de 30 mg.L⁻¹ à 0.2 µg.L⁻¹, elle diminue généralement lorsque leur masse moléculaire augmente. Les HAP les plus lourds, composés d'au moins 18 atomes de carbone et plus, sont majoritairement associés aux matières particulaires. Les HAP sont des produits toxiques pour les organismes aquatiques et l'on pense qu'il sont cancérogènes pour l'homme : trois sont classés par l'International Agency for Research on Cancer (IARC) comme cancérogènes probables pour l'homme (bap, baa et dba), et trois comme cancérogènes possibles (bbf, bkf et ind).

15 HAP ont été dosés dont les 6 HAP de la Directive européenne (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)perylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène) (Tableau 3.1)

Tableau 1. Concentrations en HAP, exprimées en ng.L⁻¹, des eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne. Les 6 HAP de la directive européenne sont en caractères gras. Chaque HAP est accompagné entre parenthèses de l'abréviation couramment utilisée.

Concentrations ng.L ⁻¹	Valent	Colombes	Achères	Noisy
	Seine amont	Seine centre	Seine aval	Marne aval
naphtalène (nap)	698	387	1074	700
acenaphtène (ace)	0	0	0	0
fluorène (fl)	148	133	348	135
phenanthrène (phe)	279	285	663	120
anthracène (ant)	22	32	18	11
fluoranthène (flu)	193	215	276	87
pyrène (pyr)	166	180	270	78
benzo(a)anthracène (baa)	64	71	120	25
chrysène (chr)	114	107	180	42
benzo(b) fluoranthène (bbf)	58	69	84	27
benzo(k) fluoranthène (bkf)	27	35	46	12
benzo(a) pyrène (bap)	46	61	84	16
dibenz(ah) anthracène (dba)	1	3	4	1
benzo(ghi) perylène (bgp)	8	26	42	8
indéno(1,2,3 -cd) pyrène (ind)	17	30	31	15
Σ 6 HAP	349	436	564	165
total	1841	1633	3241	1277

Avec 3241 ng.L^{-1} ($\Sigma 6 \text{ HAP} = 564 \text{ ng.L}^{-1}$) ce sont les eaux usées entrant à la station "Seine Aval" qui ont la plus forte concentration, suivi par "Seine Amont" 1841 ng.L^{-1} ($\Sigma 6 \text{ HAP} = 349 \text{ ng.L}^{-1}$), "Seine Centre" 1633 ng.L^{-1} ($\Sigma 6 \text{ HAP} = 436 \text{ ng.L}^{-1}$) et enfin "Marne Aval" avec 1277 ng.L^{-1} . ($\Sigma 6 \text{ HAP} = 165 \text{ ng.L}^{-1}$). Les concentrations des eaux brutes arrivant aux stations d'épuration "Seine" sont environ 10 fois celles de l'eau brute de la Seine : à Maisons- Laffitte en 1992, les concentrations en HAP particuliers pour les 6 HAP de la norme variaient de 30 à 65 ng.L^{-1} (Ollivon *et al.* 1995). Les concentrations des HAP dans les eaux usées sont toutes inférieures à celles recommandées par la directive européenne pour les eaux de surface ($\Sigma 6 \text{ HAP} < 1000 \text{ ng.L}^{-1}$).

Si on regroupe les HAP par nombre croissant de carbones, de C10-C13 à C22 (Figure 1), on constate une forte proportion des HAP les plus légers de C10 à C14. Dans les eaux brutes ils représentent la majorité de la fraction dissoute puisque ce sont les plus solubles (solubilités dans l'eau à $25^\circ\text{C} > 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Le naphthalène représente de 50 % à 70 % de ce groupe suivant les stations. Les composés de C18 à C22, les plus lourds parmi lesquels on compte les plus toxiques, représentent de 11 % à 25 % du total.

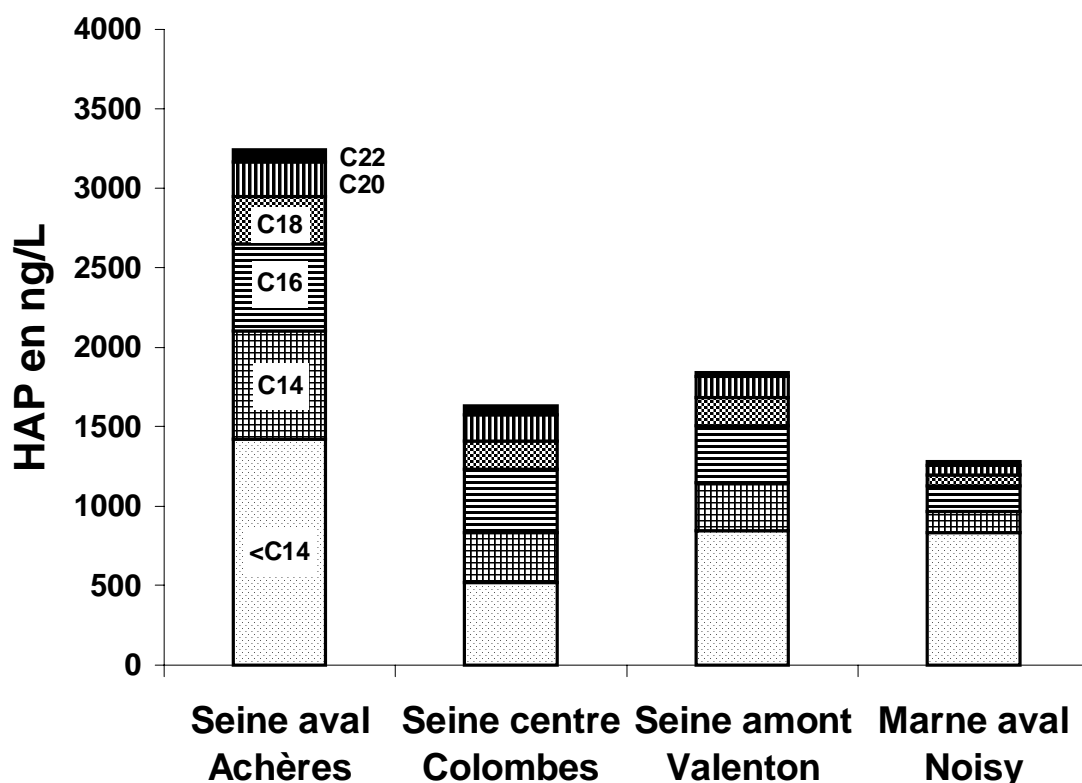


Figure 1. Concentrations en HAP en ng.L^{-1} dans les eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne. (< C14 = naphthalène + acénaphthène + fluorène; C14 = phénanthrène + anthracène; C16 = fluoranthène + pyrène; C18 = benzo (a) anthracène + chrysène; C20 = benzo (b) fluoranthène + benzo (k) fluoranthène + benzo (a) pyrène; C22 = dibenzo (a,h) anthracène + benzo (ghi) pérylène + indéno (1,2,3-cd) pyrène).

On peut comparer ces concentrations à celles des retombées atmosphériques brutes à Paris (Figure 3.2). Celles de l'automne 1998 atteignaient 522 ng.L^{-1} ($\Sigma 6 \text{ HAP}$) à l'époque des prélèvements d'eaux usées (voir Action 5.2).

Ces concentrations sont du même ordre de grandeur. La valeur la plus élevée mesurée en automne 1998 correspond à la même période que les prélèvements aux 4 stations. Ce résultat suggère une forte contribution atmosphérique à l'apport de HAP aux eaux usées, par l'intermédiaire des eaux de pluies et de ruissellement. La pollution des eaux de rivière par les eaux de ruissellement en milieu urbain contaminées par la circulation automobile a déjà été décrite par Latimer *et al.* 1990 et Ollivon *et al.* 1999.

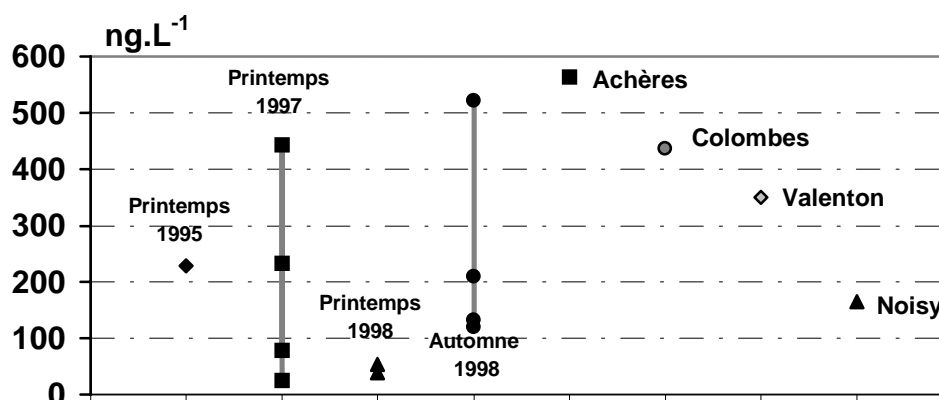


Figure 2. Concentrations des 6 HAP de la norme CEE, en $ng.L^{-1}$, dans les eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne et dans des retombées atmosphériques brutes de printemps et d'automne 1998 à Paris (Jussieu).

Il y a peu de références concernant la contamination des eaux usées urbaines en HAP (Tableau 2.2). Il est intéressant de constater que, pour les 4 stations de l'agglomération parisienne, nos mesures donnent des niveaux de contamination du même ordre de grandeur que ceux d'autres grandes métropoles dans le monde. On peut toutefois s'étonner de la distorsion qui apparaît pour la station d'Achères entre nos mesures et celles d'un laboratoire agréé effectuées en juin 1994, même si on est conscients qu'il est difficile de comparer des résultats qui proviennent d'analyses ponctuelles sur des eaux prélevées à des saisons différentes, l'une au printemps 1994 et l'autre en automne 1998. Cet exemple illustre une nouvelle fois la difficulté qui existe encore aujourd'hui à doser ces polluants en routine.

Tableau 2. Concentrations en HAP et PCB, exprimées en ng.L⁻¹, des eaux usées brutes d'égouts de différentes villes dans le monde.

Eaux usées	HAP	PCB
Achères (France) 8 millions habitants	<72 ng.L ⁻¹ (labo agréé juin 1994) 6 HAP norme	440-1300 ng.L ⁻¹ (Granier et al. 1988) <50 ng.L ⁻¹ (labo agréé, juin 1994)
Thonon (France) 75.000 habitants		140-320 ng.L ⁻¹ (Chevreuil, 1989)
Montréal (Canada) 1.4 millions habitants	1500 ng.L ⁻¹ (Pham & Proulx, 1997) 21 HAP, 1993	4.3 ng.L ⁻¹ (Pham & Proulx, 1997) 13 congénères, 1993
Göteborg (Suède) 550.000 habitants	500-1600 ng.L ⁻¹ (Paxéus et al., 1992), 1989-1991	
New- York (USA)		64.4 ng.L ⁻¹ (Loganathan et al., 1997) 1994 - 35 congénères
Suisse		110-760 ng.L ⁻¹ (De Alencastro & Tarradellas, 1983)

3. Concentrations en polychlorobiphényles dans les eaux usées

Les PCB rassemblent une classe de plus de 200 congénères. Ce sont des composés formés d'un squelette bi phényle sur lesquels sont substitués des atomes de chlore en position et en nombre variables. Bien que tout nouvel emploi soit interdit depuis 1986, leur usage persiste. Comme ce sont des composés très rémanents, on les trouve encore dans l'environnement dans les reliquats d'anciennes productions industrielles (plastifiants, lubrifiants, fluides diélectriques et caloporteurs). Leur solubilité dans l'eau varie de 5.1 mg.L⁻¹ à 0.4 µg.L⁻¹, elle diminue avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Les composés coplanaires (e.g. les non ortho substitués) sont les plus toxiques mais heureusement peu répandus. Comme les PCB sont toujours présents en mélange, l'IARC les a classés comme cancérogènes probables.

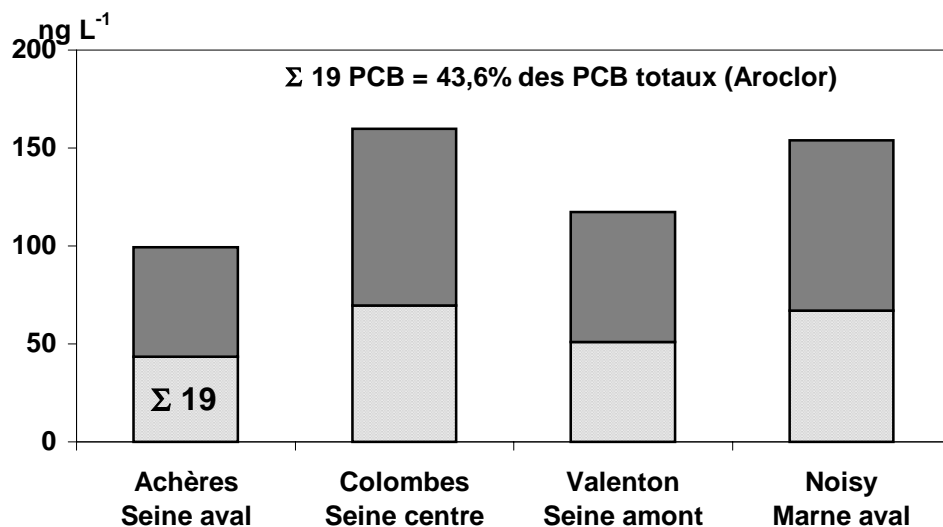
19 PCB ont été dosés dont les 7 congénères de la Directive européenne (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) (Tableau 3). Les PCB totaux en équivalents Aroclor sont représentés figure 3.3. Ils sont calculés à partir de la somme des 19 congénères déterminés par chromatographie.

Tableau 3. Concentrations en pesticides et en PCB, exprimées en ng.L⁻¹ des eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne.

Composés	Marne aval	Seine centre	Seine amont	Seine aval
	ng.L ⁻¹	Ng.L ⁻¹	ng.L ⁻¹	ng.L ⁻¹
αHCH	0,58	0,49	0,62	1,66
HCB	1,51	0,57	1,17	0,16
βHCH	1,13	0,23	0,22	0,03
γHCH	6,19	3,71	8,26	2,66
DDE	5,04	2,85	3,54	1,16
DDT	0,00	0,00	0,00	0,00
18	2,60	1,14	1,73	0,93
22	7,51	3,21	1,48	8,99
28	4,82	2,48	2,75	2,79
31	3,27	1,47	1,48	1,32
33	4,99	2,61	0,55	4,14
52	4,33	16,7	14,4	6,68
70	4,72	4,94	4,27	3,89
101	7,49	3,92	5,15	2,55
105	0,66	0,58	1,02	1,01
110	6,85	10,9	3,57	1,53
118	2,84	3,06	2,38	1,52
138	2,24	2,11	2,18	1,58
149	1,60	1,69	1,29	0,59
153	3,16	2,35	2,92	3,20
170	0,94	3,27	1,04	0,45
180	3,76	5,01	2,72	1,48
196	4,63	2,66	1,61	0,40
199	0,73	1,43	0,54	0,29
Σ 19 PCB	67,1	69,9	51,1	43,3
PCB totaux (Aroclor)	154	160	117	99,4
Σ 7 PCB Directive Européenne	28,6	35,7	32,5	19,8

La somme de ces 19 congénères représente 43,6% des PCB totaux présents dans l'un des mélanges industriels qui était le plus utilisé, l'Aroclor. On atteint ainsi à "Seine Centre" 160 ng.L⁻¹ en PCB totaux (Σ 7 PCB = 35.7 ng.L⁻¹) , à "Marne Aval" 154 ng.L⁻¹ (Σ 7 PCB = 28.6 ng.L⁻¹), à "Seine Amont" 117 ng.L⁻¹ (Σ 7 PCB = 32.5 ng.L⁻¹) et à "Seine Aval" 99 ng.L⁻¹ (Σ 7 PCB = 19.8 ng.L⁻¹). Ces résultats sont tous inférieurs à la directive européenne pour les eaux de distribution (Σ 7 PCB < 500

ng.L⁻¹). Comme pour les HAP les concentrations en organochlorés dans les retombées atmosphériques totales sont du même ordre de grandeur que dans les eaux usées (voir action 5.2).



Σ19 PCB = 8-22-28-31-33-52-70-101-105-110-118-138-149-153-170-180-196-199-206

Figure 3. Concentrations en PCB totaux en ng.L⁻¹, calculés en équivalent Aroclor, dans les eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne.

Les profils de répartition des 7 congénères de la norme européenne montre une prépondérance des PCB les moins chlorés (Figure 4). On constate que c'est le congénère 52 qui est prédominant à l'entrée des stations "Seine" (de 34 à 47%), parmi les plus toxiques les congénères 28 et 118, mono ortho substitués, et le 138 représentent de 21 à 35% du total des 7. Ces profils sont comparables à ceux observés dans les retombées atmosphériques (Chevreuil *et al.* 1988; Granier *et al.* 1992).

La comparaison des résultats de cette étude concernant les PCB totaux avec ceux déjà décrits dans la littérature appelle deux remarques : les résultats publiés en Europe sont antérieurs à 1990 et sont jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux de cette étude; en Amérique du nord où la prise de conscience du danger de ces produits s'est traduite par la cessation de leur fabrication dès 1977, les concentrations mesurées après 1990 sont nettement plus faibles.

Les études sur la station d'épuration d'Achères en 1987 représentent les variations enregistrées sur une période de 8 mois. Les concentrations mesurées sur l'analyse ponctuelle de novembre 1998 sont très inférieures à celles de 1987 mais le nombre d'analyses est insuffisant pour conclure à une réelle diminution.

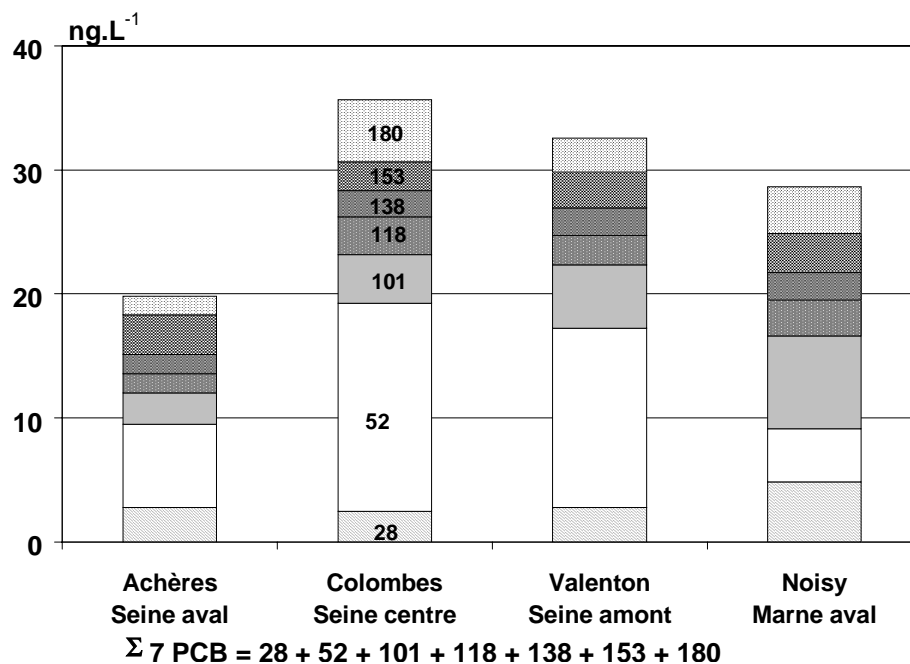


Figure 4. Concentrations des 7 PCB de la directive européenne en ng.L^{-1} dans les eaux usées brutes arrivant aux quatre stations d'épuration de l'agglomération parisienne.

Conclusions et perspectives

Rappelons que ces résultats proviennent de mesures ponctuelles qui ont valeur de test et qu'il serait hasardeux d'en déduire des flux. La comparaison avec les valeurs des retombées atmosphériques laisse présager que le lessivage atmosphérique est un des modes d'apport principaux.

Comme les concentrations mesurées sont inférieures à la directive européenne, on pourrait être tenté de sous estimer l'importance d'un suivi ultérieur plus approfondi. Il ne faut pourtant pas oublier que 200 litres d'eaux usées représentent 5 litres de boues brutes, c'est ce que produit par jour chaque français. Cette production qui pourrait atteindre le million de tonnes en l'an 2005 est aujourd'hui recyclée à 60% dans l'agriculture. La mise en application de la nouvelle norme européenne sur le recyclage des boues invite à une très grande vigilance sur la qualité des "entrants", et une prise en compte des modes de dispersion de ces polluants dans le traitement des eaux usées et des boues.

Dans la continuité de cette étude, il serait souhaitable de refaire un échantillonnage par temps sec. Pour pouvoir estimer les flux entrants de POP aux STEP, on pourrait, avant d'élargir aux autres STEP, définir deux sites ateliers sur lesquels on suivrait les variations hebdomadaires des concentrations en HAP et PCB et les variations en fonction de la pluviométrie. Ultérieurement, il serait intéressant d'étudier les modes de transport (dissous / particulaire) et la qualité des boues.

Références

Arrêté du 3 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. *Journal officiel de la république française du 31 janvier 1998*. pp 1564-1571.

Blanchard, M., Teil, M.J., Carru, A.M., Chesterikoff, A. & Chevreuril, M.(1997). Organochlorine distribution and monoorthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Wat. Res.* **31**, 6, 1455-1461.

Chevreuril, M. (1989). Comportement des PCB en milieu continental. Etude sur le bassin versant de la Seine. *Thèse de l'UPMC Paris*. 201 p.

Chevreuil, M., Chesterikoff, A. & Létolle, R. (1988) Première estimation de la pollution atmosphérique par les PCB (polychlorobiphényles) à Paris. *C.R. Acad. Sci. Paris.* **306**, 1081 - 1086.

Chevreuil, M., Granier, L., Chesterikoff, A. & Létolle, R. (1990). Polychlorobiphényles partitioning in waters from river, filtration plant and waste water plant : the case for Paris (France). *Wat. Res.* **24**, 11, 1325-1333.

Granier, L., Chevreuil, M., Carru, A.M. & Chesterikoff, A. (1992) Atmospheric fallout of organochlorines and Heavy metals on the Paris area (France). *The Science of the Total Environment.* **126**, 165 - 172..

Diercxsens, P. (1987) *Thèse de Doctorat EPFL Lausanne, 187 p*

De Alencastro, L. F. & Tarradelas, J. (1983). Etude de la concentration en PCB des eaux usées dans les stations d'épuration. *Gaz Eaux Usées* **3**, 113-122.

Granier, L., Chesterikoff, A., Chevreuil, M. & Létolle, R. (1988). Essai de bilan des polychlorobiphényles (PCB) à la station d'épuration de l'agglomération parisienne (Achères). *C. R. Acad. Sci. Paris.* **306**, II, 1175-1178.

International Agency for Research on cancer (IARC), (1999) "liste des substances cancérigènes pour l'homme" .<http://www.IARC.fr/>

Latimer, J. S., Hoffman, E. J., Hoffman, G., Quinn, J. G., Fashing, J. L. (1990). Sources of petroleum hydrocarbons in urban runoff. *Water, Air and Soil pollution*, **52**, n°1/2, 1-21.

Loganathan, B.G., Irvine, K.N., Kannan, K., Pragasheeswaran, V. & Sajwan, K. S. (1997). Distribution of selected PCB congeners in the Babcock street sewer district : a multimedia approach to identify PCB sources in combined sewer overflows (CSOs) discharging in the Buffalo river, New-York. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **33**, 130-140.

Meybeck, M., de Marsily, G. & Fustec E. (1999). La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé *Elsevier Edt.* 749 p.

Ollivon, D., Garban, B. & Chesterikoff, A. (1995). Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pollution.* **81**, 135-152.

Ollivon, D., Blanchard, M. & Garban, B. (1999). PAH fluctuations in rivers in the Paris region (France). Impact of floods and rainy events. *Water, Air and Soil Pollution (sous presse)*.

Pham, T.T. & Proulx, S. (1997). PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Québec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Wat. Res.* **31**, 8, 1887-1896.

Paxéus, N., Robinson, P., & Balmér, P. (1992). Study of organic pollutants in municipal wastewater in Göteborg, Sweden. *Wat. Sci. Tech.* **25**, 11, 249-256.

Sommaire  général

Introduction du thème : Micropolluants urbains

**Indicateurs de contamination métallique dans le bassin de la
Seine : principe et application aux sédiments de crue**

**Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques
persistants (POP)**

**Contamination des eaux usées de l'agglomération parisienne
par les micropolluants poly-aromatiques : HAP et PCB**

**Mobilisation de polluants lors de la mise en dépôt de
sédiments fluviaux contaminés**