

Les antibiotiques dans les eaux de surface : première évaluation de la contamination de la Seine et de rejets de stations d'épuration

Fatima Tamtam^{1*}, Jean-Luc Almayrac², Barbara LeBot³, Fabien Mercier³, Marion Bredeloux², Annie Desportes¹, Joëlle Eurin^{1*}, Marc Chevreuil¹

¹: Laboratoire Hydrologie et Environnement - EPHE/UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie - BC 105 - 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

² : SIAAP Marne Aval, Noisy-le-Grand

³ : Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé (LERES), Ecole Nationale de la Santé Publique, Avenue Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes cedex

fatima.tamtam@ccr.jussieu.fr, joelle.eurin@ccr.jussieu.fr

1 Introduction

Les antibiotiques sont des molécules très utilisées en médecine humaine et vétérinaire, avec une consommation annuelle approchant les 2000 tonnes/an en France (AFSSA, 2006). Après ingestion, les antibiotiques sont métabolisés dans des proportions allant de 20 à 80 %. Ainsi, une quantité non négligeable de principe actif est excrétée principalement au niveau des urines, et collectée au niveau des eaux usées en milieu urbain, ou rejetée directement dans l'environnement dans le cas des élevages.

Bien que l'utilisation pour la médecine humaine ne représente environ que 35% de l'usage total, plusieurs études ont montré que les antibiotiques utilisés en médecine humaine, régulièrement détectés dans les effluents (Miao *et al.*, 2004; Lindberg *et al.*, 2006), étaient majoritairement à l'origine des contaminations des cours d'eaux par les antibiotiques (Jones *et al.*, 2001; Kummerer, 2001; Golet *et al.*, 2002; Kolpin *et al.*, 2004). En effet, bien que les résidus d'antibiotiques, rejetés dans les effluents hospitaliers et les eaux usées domestiques, suivent les filières classiques de traitements en station d'épuration appliqués aux eaux usées urbaines, de nombreux travaux ont montré que le type de traitements appliqués en station d'épuration n'était pas toujours à même de traiter les microcontaminants, en particulier les molécules les plus hydrophiles (Lindberg *et al.*, 2005; Batt *et al.*, 2007). Ces composés ont donc pu être détectés dans les eaux de surface en aval des rejets de station d'épuration.

La présence de ces composés dans les rejets de STEP pourrait être à l'origine de différents problèmes : risque de perturbation des traitements biologiques du fait d'une action sur les bactéries impliquées dans ces traitements (Al-Ahmad *et al.*, 1999), sélection ou maintien de souche bactériennes résistantes aux antibiotiques (Kummerer and Henninger, 2003; Obst *et al.*, 2006; Kleiner *et al.*, 2007). De plus, si la contamination est chronique et suffisamment élevée pour engendrer des modifications de la faune bactérienne, des processus biogéochimiques tels que ceux qui interviennent dans le cycle de l'azote risquent d'être perturbés. Un risque sur les organismes aquatiques, du fait d'une exposition à long terme, ne peut être exclu.

Bien que plusieurs antibiotiques, tels que ceux de la famille des pénicillines, se dégradent rapidement dans l'environnement (Lindberg *et al.*, 2005), de nombreuses molécules ont montré une faible sensibilité aux mécanismes de dégradation biotiques et abiotiques (Drillia *et al.*, 2005). De plus, l'introduction continue de ces composés par le biais des rejets urbains, donne aux composés même les plus dégradables un potentiel toxique comparable à celui de molécules persistantes.

L'objectif des travaux a été de réaliser une première évaluation de la contamination de la Seine par des résidus antibiotiques issus de plusieurs familles largement utilisées en France et fréquemment détectées dans d'autres cours d'eau à l'étranger. La première phase a consisté à étudier l'évolution de leurs concentrations en fonction des variations hydrologiques, à identifier les sources, et obtenir des éléments sur le comportement de ces molécules dans les cours d'eau.

Matériel et Méthodes

1.1 Site d'étude

L'objectif de la première étape de l'étude a été de caractériser le niveau de contamination général des eaux de la Seine à l'exutoire du bassin, au droit du barrage de Poses à partir d'une série d'échantillons qui avaient été prélevés à une fréquence bimensuelle de Janvier à Juillet 2006 (Figure 1). La deuxième étape a porté sur l'étude d'un profil longitudinal de la Seine, sur 218 km de Paris à Poses, réalisé en période de basses eaux le 07 Septembre 2006. Les stations de prélèvement correspondent à des points situés à l'aval de STEPs, d'agglomérations ou de secteurs industrialisés. Afin de localiser les points de prélèvements sur la Seine, l'unité kilométrique pk, utilisée par le Service de Navigation de la Seine (SNS), dont la numérotation commence à Paris (pk 0) et croît en allant vers l'aval de la Seine, a été utilisée. Les effluents de 4 STEPs (Marne Aval, Rouen Emeraude, Elbeuf, Tancarville) ont été échantillonnés, ainsi que les cours d'eau récepteurs.

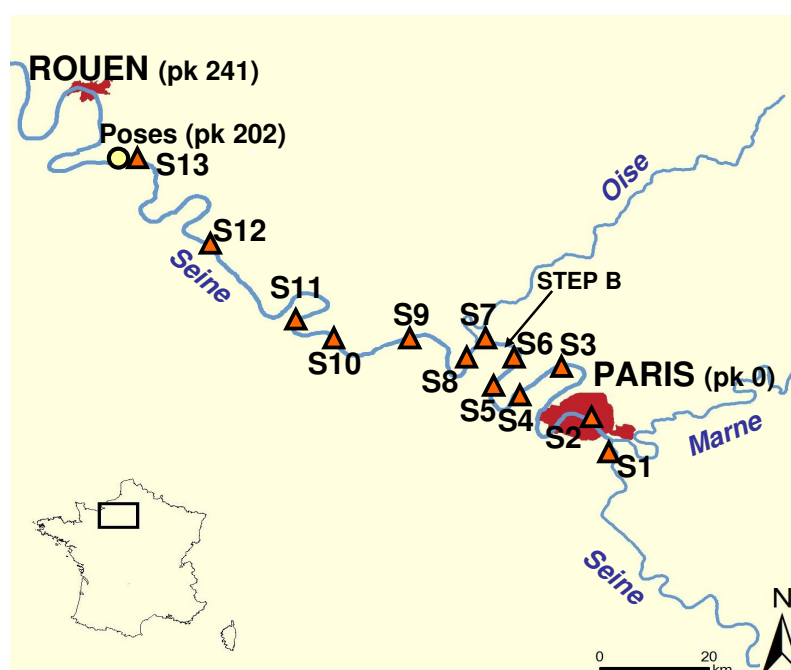


Figure 1 : Sites de prélèvements des différentes campagnes d'échantillonnage (triangles : longitudinale de l'amont de Paris à Poses ; cercle : prélèvements réguliers à Poses)

1.2 Critères de choix des molécules

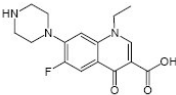
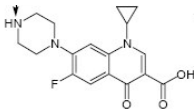
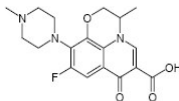
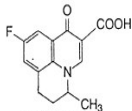
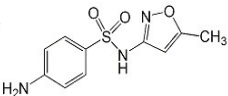
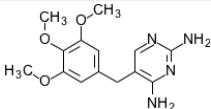
Les antibiotiques sont rassemblés en familles en fonction des groupements chimiques qui leur confèrent leur activité thérapeutique. Ces propriétés chimiques variées induisent des comportements différents dans l'environnement.

Nous avons choisi d'étudier 16 antibiotiques, dont des fluoroquinolones (ciprofloxacine, norfloxacine, ofloxacine) ; des sulfamides (sulfaméthoxazole), ainsi que le triméthoprime, utilisé en association avec le sulfaméthoxazole pour en accroître l'efficacité. La sélection des antibiotiques a ici été effectuée en fonction des données d'utilisation en France, et de celles de la littérature. D'autres antibiotiques, des quinolones et fluoroquinolones, utilisés en médecine vétérinaire ont également été recherchés (fluméquine et acide oxolinique notamment). Les antibiotiques sélectionnés recouvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques, avec des solubilités, des adsorptions et des lipophilies variées.

Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés

Bien que ces molécules soient pour certaines assez solubles, elles présentent néanmoins des capacités d'adsorption très variables. Les propriétés des molécules les plus fréquemment détectées dans l'étude sont représentées dans le tableau 1. Ces propriétés sont importantes car elles déterminent le comportement de ces molécules dans la colonne d'eau et dans l'ensemble du réseau hydrographique, ainsi que dans les stations d'épuration. Ainsi, les fluoroquinolones présentent souvent une tendance à l'adsorption aux boues urbaines, contrairement aux sulfamides, qui auront tendance à rester dans la phase aqueuse.

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques des différents antibiotiques étudiés

Molécule PM	Formule	Solubilité	pKa (1-2)	Log Kow	Koc (L/ Kg)
Norfloxacin 319.34		178 g/L ^b	6.26-8.85 ^b	-1.03 ^b	nd
Ciprofloxacin 331.35		30 g/L ^a	5.90-8.89 ^a	0,4 ^a	61000 ^a
Ofloxacin 361.38		28.3g/L ^b	5.97-7.65 ^b	-0.39 ^b	44100 ^a
Fluméquine 261.25		0.07 g/L ^a	6.4 ^a	1.7 ^a	24500
Sulfaméthoxazole 253.28		3.9 g/L	6 ^c	0.89 ^c	60-300
Triméthoprime 290.32		2.3 g/L ^c	7.12 ^c	0.91 ^c	905

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

1.3 Protocole analytique

Le protocole d'extraction a été présenté précédemment (Eurin *et al.*, 2006). Les échantillons après avoir été filtrés et ajustés au pH7 sont extraits sur phase solide à l'aide de cartouches Oasis HLB (Waters), puis élués par du méthanol. Les antibiotiques sont ensuite analysés par chromatographie liquide ultra performance couplée à une détection en spectrométrie de masse en tandem (UPLCTM/MS/MS).

2 Résultats

2.1 Evolution des concentrations en résidus antibiotiques suivant les conditions hydrologiques

Quatre antibiotiques ont été régulièrement détectés au cours du suivi des concentrations d'antibiotiques en Seine à Poses. Il s'agit du sulfaméthoxazole, du triméthoprime, de la norfloxacine, et de la fluméquine, à des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de nanogrammes par litres (Figure 2).

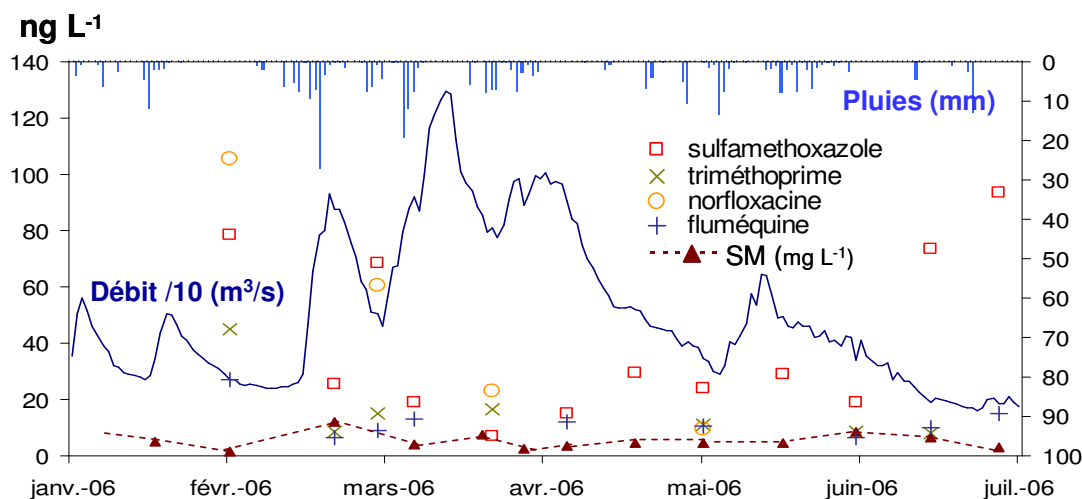


Figure 2 : Evolution des concentrations d'antibiotiques mesurées de Janvier à Juillet 2006 en Seine à Poses (pk 202). Le débit et les concentrations en matières en suspension (SM) à Poses (pk 202), ainsi que les pluies à Paris (pk 0) sont représentées.

Les concentrations d'antibiotiques les plus élevées (jusqu'à 105 ng L^{-1}) sont observées en Février et Mars, ainsi qu'en Juillet. Ces pics de concentration semblent avoir lieu en période de bas débit, cependant un suivi plus important, par des prélèvements à l'échelle journalière, serait souhaitable pour déterminer l'existence d'une telle corrélation. Afin de connaître les variations de la quantité de résidus antibiotiques dans le cours d'eau, des flux ont été calculés à partir des concentrations instantanées mesurées et du débit à cette station, en supposant une homogénéité dans la colonne d'eau au moment des prélèvements (Figure 3).

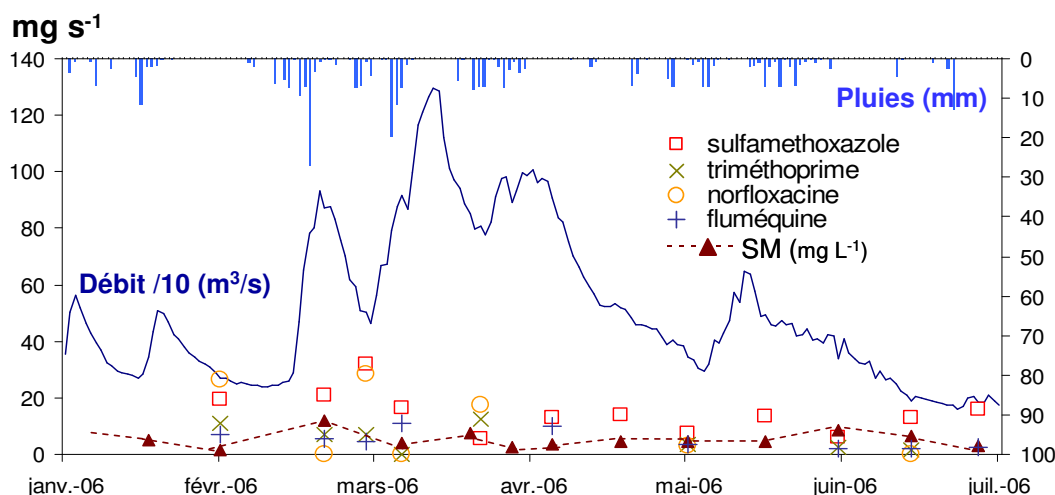


Figure 3 : Flux d'antibiotiques calculés à partir des prélèvements réalisés en Seine à Poses (pk 202) de Janvier à Juillet 2006. Le débit et les concentrations en matières en suspension (SM) à Poses (pk 202), ainsi que les pluies à Paris (pk 0) sont représentées.

En terme de flux, les quantités de sulfaméthoxazole et norfloxacine sont plus élevées 30 mg s^{-1} dans les prélèvements des mois de Février et Mars, et relativement bas sur les autres prélèvements ($<20 \text{ mg s}^{-1}$). Les deux autres antibiotiques, le triméthoprim et la fluméquine apparaissent en flux faibles ($10\text{-}15 \text{ mg s}^{-1}$) et plutôt constants sur l'ensemble des prélèvements.

Le sulfaméthoxazole est détecté de manière régulière dans les échantillons de la période d'étude. Cette molécule, fortement hydrophile, fait partie des composés dont les rendements d'élimination en station d'épuration sont relativement bas, de 40% (Lindberg *et al.*, 2005) à 60% (Carballa *et al.*, 2004). Ceci peut expliquer qu'elle soit parmi les molécules les plus fréquemment détectées, notamment dans une étude à grande échelle aux USA, sur la contamination de cours d'eau sur plus de 95 sites (Kolpin *et al.*, 2004). Du fait de leurs propriétés hydrophiles, les molécules de cette famille font également l'objet de recherches dans les eaux souterraines (Sacher *et al.*, 2001), car leurs propriétés leur permettraient de s'infiltrer vers les aquifères et de rejoindre indirectement les eaux de surface (Lindsey *et al.*, 2001). Les flux les plus élevés de sulfaméthoxazole et de norfloxacine sont observés sur les prélèvements de Février/Mars, ce qui pourrait correspondre à la période où les traitements utilisant ces antibiotiques sont le plus souvent consommés du fait d'une prévalence plus élevée des infections traitées par ces molécules à cette période.

Cependant, les flux des autres molécules, triméthoprim et fluméquine ne semblent pas évoluer au cours de la période étudiée, et constitueraient un bruit de fond continu lié aux rejets urbains. Le triméthoprim, étant majoritairement utilisé en association avec le sulfaméthoxazole (ratio 1/5), est considéré comme très peu retenu par les traitements d'épuration (Paxeus, 2004; Lindberg *et al.*, 2005).

Le fait que les concentrations du triméthoprim, molécule associée au sulfaméthoxazole, n'évoluent pas semble infirmer l'hypothèse d'une augmentation des flux de sulfaméthoxazole due à une variation dans la consommation, lequel devrait dans ce cas, évoluer de manière similaire. L'hypothèse d'une augmentation des surverses des réseaux d'assainissement unitaires, et/ou une efficacité diminuée des traitements d'épuration par voie biologique du fait de la température basse pendant la période hivernale (Jones *et al.*, 2007) pourraient également être envisagées.

Afin de mieux caractériser les origines des apports en résidus d'antibiotiques et de suivre l'évolution des concentrations de ces composés dans le cours d'eau, une série de prélèvements a été effectuée de l'amont de Paris, jusqu'à Poses.

2.2 Evolution des concentrations en résidus antibiotiques le long de la Seine

Une série de 13 prélèvements a été effectuée le 07/09/06 le long de la Seine en période d'étiage (débit : $145 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ à Paris), de l'amont de la confluence avec la Marne (pk -16) ; jusqu'à Poses (pk 202). L'analyse de ces prélèvements révèle la présence de plusieurs antibiotiques, notamment du sulfaméthoxazole et de la norfloxacine, à des concentrations pouvant atteindre 154 ng L^{-1} (Figure 4).

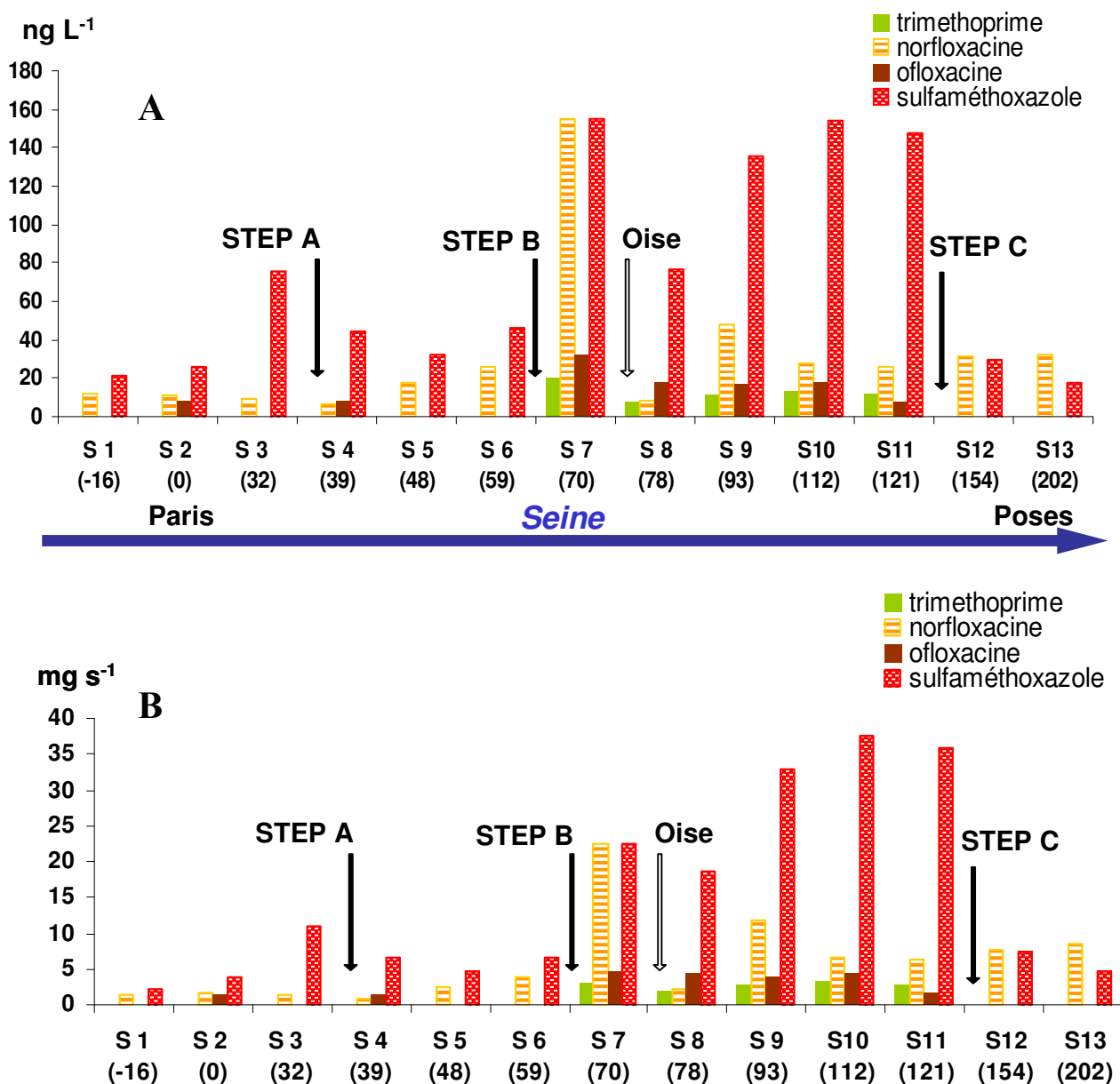


Figure 4 : Evolution des concentrations (A) et des flux (B) des 4 antibiotiques les plus fréquemment détectés en différentes stations de prélèvement le long de la Seine, notés de S1 à S13 et reparties de pk -16 (S1) à pk 202 (S13), le 07/09/06.

On remarque la présence du sulfaméthoxazole et de la norfloxacine à des concentrations relativement importantes, ce qui concorde avec les observations sur le site de Poses (Figure 2), où les moyennes de concentrations respectives de sulfaméthoxazole et de norfloxacine sur le semestre de l'étude étaient d'environ 30 et 40 ng L^{-1} . Les concentrations les plus élevées (154 ng L^{-1} pour la norfloxacine et le sulfaméthoxazole) sont observées en S7, point localisé en aval du rejet de la station d'épuration de Seine Aval.

Cette station d'épuration, traite les eaux usées d'une grande partie de l'agglomération parisienne (1 800 000 m³/j). De plus, le fait que les prélèvements aient été effectués avant l'intégration de l'unité de traitement biologique de l'azote dans cette station, peut également expliquer les fortes concentrations mesurées en aval du rejet. En effet, des études sur l'impact de la nitrification et de la dénitrification sur le traitement des antibiotiques ont montré l'obtention de meilleurs abattements par l'application de ce type de traitement sur les eaux usées (Batt *et al.*, 2007).

Les antibiotiques subissent cependant rapidement des mécanismes de dissipation dans le cours d'eau, les concentrations diminuant au minimum de 50% en moins de 8 km. La dilution effectuée par l'Oise, mais aussi des mécanismes d'adsorption et de photodégradation peuvent être envisagés, et ont été reportés dans la littérature (Golet *et al.*, 2002). En aval des deux autres stations d'épuration (STEP A (Colombes) : pk 37 ; STEP C (Vernon) : pk 151) il n'y a pas d'augmentation des concentrations des résidus antibiotiques recherchés, cependant, en d'autres points (S3 ou S9, par exemple) une augmentation des concentrations et des flux (figure 4b) est observable. Elle suppose l'influence d'autres sources de rejets d'eau usées domestiques traitées ou non traitées.

2.3 Concentrations en résidus d'antibiotiques d'effluents urbains traités et des eaux réceptrices

Les effluents traités de trois stations d'épuration des bords de Seine ont été échantillonnés (05/07/2006), ainsi que les eaux réceptrices quelques km en aval. Les caractéristiques de ces installations sont présentées dans le tableau 2, et les concentrations d'antibiotiques mesurées en phase aqueuse dans leurs effluents respectifs, dans le tableau 3. Les caractéristiques de la station d'épuration de Marne Aval, ainsi que la moyenne des concentrations en antibiotiques mesurées en sortie de cette station et présentés dans le précédent rapport (Tamtam *et al.*, 2007) sont également indiquées à titre de comparaison.

Tableau 2 : Principales caractéristiques de 4 stations d'épuration du bassin de la Seine.

	Marne Aval (STEP Noisy)	Elbeuf (STEP Elbeuf)	Rouen (STEP Emeraude)	Tancarville (STEP Tanc.)
Type de réseau	Unitaire	Séparatif	Séparatif / Unitaire	Séparatif
Type de filière	Prétraitement, Boues activées, Nitrification, Déphosphatation	Prétraitement, Boues activées, Nitrification, Dénitrification, Déphosphatation biologique	Prétraitement, Boues activées, Nitrification, Dénitrification, Déphosphatation biologique	Prétraitement, Boues activées, Aération prolongée, Clarification
Nombre de communes	12	12	36	1
Capacité effective (E.H.)	125 000	110 000	550 000	700
Capacité d'entrée (m³/j)	30 000	11 000	85 000	70
Présence d'hôpitaux	oui	oui	oui	non
Milieu récepteur	Marne	Seine	Seine	Seine

Tableau 3 : Concentrations d'antibiotiques ($\mu\text{g/L}$) dans l'effluent de sortie de 4 STEPs, mesurées en phase aqueuse, comparées à des concentrations reportées dans la littérature.

	STEP Noisy	STEP Elbeuf	STEP Rouen	STEP Tanc.	littérature
triméthoprime	0,35	0,39	0,07	0,46	1,8 ^a
sulfaméthoxazole	1,17	0,37	0,19	3,11	0,31 ^a
norfloxacine	0,40	0,19	0,02	0,70	0,4 ^b
ciprofloxacine	0,17	0,20	0,05	0,83	0,5 ^b
ofloxacine	0,84	0,71	0,05	0,96	0,87 ^b
fluméquine	0,19	0,36	0,18	0,83	-

(^a:Lindberg *et al.*, 2006, ^b:Miao *et al.*, 2004)

Les concentrations d'antibiotiques mesurés dans les effluents traités de 4 stations d'épurations du bassin de la Seine sont globalement comparables aux concentrations reportées dans la littérature. Ces concentrations sont les plus élevées pour la station d'épuration de Tancarville, du même ordre de grandeur entre les stations d'épuration de Noisy-le-Grand et Elbeuf, et plus faibles pour la station d'épuration de Rouen. Ces variations pourraient provenir de différences initiales dans les apports issus des eaux usées, du fait notamment de la présence d'hôpitaux dans les communes desservies, mais également d'abattelements différents réalisés dans les stations d'épurations étudiées. De plus, les prélèvements réalisés dans la station d'épuration de Noisy-le-Grand ont été effectués en période hivernale (Mars 2006), en période de pluies, ce qui peut fortement affecter le rendement d'épuration dans la mesure où d'une part, en période hivernale, la faible température de l'eau à traiter n'est pas favorable au métabolisme bactérien et, en particulier, à la nitrification des effluents puisque les bactéries autotrophes, responsables de la nitrification, sont particulièrement sensibles aux baisses de températures. D'autre part, dans la mesure où les eaux pluviales sont traitées dans cette station, en période de pluies, le rendement d'épuration peut être fortement diminué du fait de la surcharge d'eau à traiter. L'évolution des concentrations en résidus antibiotiques entre les entrées et sorties de ces stations pourra être étudiée et comparée aux paramètres d'abattement classiques (DCO, DBO5, NTK, MES...), et donner ainsi plus d'informations sur les performances des différentes filières de traitements.

En supposant que les apports de résidus antibiotiques par individu soient homogènes entre les différentes régions desservies par ces stations d'épuration, on peut remarquer que les stations de Noisy, Elbeuf et Rouen obtiennent de meilleurs abattements par rapport à la station de Tancarville, probablement du fait de la présence de procédés d'élimination par la nitrification et dénitrification dans les premières, avec de très bons résultats sur STEP de Rouen (Emeraude) une station de construction récente. Des observations similaires, concluant un impact positif des traitements de nitrification et dénitrification sur l'abattement des antibiotiques, ont été reportés dans la littérature (Perez *et al.*, 2005; Batt *et al.*, 2006).

Pour mieux comprendre le devenir de ces molécules durant les traitements d'épuration, des expériences en laboratoire, sur les molécules les plus fréquemment détectées dans cette étude, ont été initiées cette année, et seront poursuivies durant l'année 2008. Les premiers résultats sont donnés ci-après (partie 2.4).

A partir des concentrations mesurées en phase aqueuse (tableau 3) et des capacités de traitement des stations, les flux d'antibiotiques transitant par l'effluent de sortie ont été estimés (tableau 4).

Tableau 4 : Flux d'antibiotiques ($\mu\text{g s}^{-1}$) dans l'effluent de sortie de 4 STEPs des bords de Seine.

	STEP Noisy*	STEP Elbeuf	STEP Rouen	STEP Tanc.
triméthoprime	120,9	51,1	72,4	0,4
sulfaméthoxazole	201,7	48,7	191,5	2,5
norfloxacine	115,7	24,3	23,3	0,6
ciprofloxacine	315,3	26,3	45,8	0,7
ofloxacine	399,7	91,7	53,1	0,8
fluméquine	62,9	47,1	184,5	0,7

* résultats présentés dans le rapport Piren 2007 (Tamtam *et al.*, 2007)

Les flux instantanés d'antibiotiques estimés en sortie de STEP sont très variables d'une station à l'autre, et sont les plus faibles pour la station d'épuration de Tancarville, qui est également la plus petite station (capacité max. 70 m³/j). Les flux en sortie de la station d'épuration de Noisy (Marne Aval) semblent les plus élevés. Ces flux peuvent être utilisés pour effectuer le calcul prédictif des concentrations d'antibiotiques dans les eaux réceptrices.

Ces concentrations prédictives en résidus d'antibiotiques dans la rivière, calculées à partir des apports des effluents et du débit cumulé du cours d'eau et de l'effluent, ont été comparées avec les concentrations mesurées dans la rivière (tableau 5).

Tableau 5 : Concentrations environnementales prédictives (PEC) et mesurées (MEC) dans les milieux récepteurs des effluents des STEP analysés, exprimées en ng L^{-1} .

	Marne*		Seine Elbeuf		Seine Rouen		Seine Tancarville	
	PEC	MEC	PEC	MEC	PEC	MEC	PEC	MEC
triméthoprime	1	< LD	0,2	11,4	0,3	28,5	-	9,2
sulfaméthoxazole	2	18	0,2	31,4	0,9	20,4	-	42,8
norfloxacine	1	12	0,1	< LQ	0,1	63,4	-	32,3
ciprofloxacine	3	< LD	0,1	< LQ	0,2	11,0	-	< LQ
ofloxacine	4	< LD	0,4	< LD	0,2	< LD	-	< LD
fluméquine	1	< LD	0,2	21,4	0,9	20,3	-	17,5

* résultats présentés dans le rapport Piren 2007 (Tamtam *et al.*, 2007)

Les concentrations prédictives calculées sont toutes inférieures aux limites de détection de la méthode employée (5-10 ng L^{-1}). Dans tous les cas, celles-ci sont largement inférieures aux concentrations mesurées. Cette sous-estimation des concentrations en rivière peut résulter à la fois du niveau des concentrations dans la Seine en amont du rejet, et de l'hétérogénéité de la contamination de la colonne d'eau en aval des rejets. Ainsi les concentrations mesurées en rivières, contrairement à ce qui pouvait être prévu, ne sont pas négligeables, et peuvent s'élever jusqu'à plusieurs dizaines de nanogrammes par litre, notamment pour le sulfaméthoxazole, détectés dans tous les prélèvements.

2.4 Etude du comportement des antibiotiques lors des traitements d'épuration

Les antibiotiques les plus fréquemment détectés dans cette étude dans les effluents de STEP, ont été mis en contact (batch) avec des boues liquides issues du traitement biologique de la station d'épuration de Valenton (6 g L^{-1}). Les boues sont dilués par des eaux traitées de cette station (dilution 1 : 2), et oxygénées, afin d'être dans des conditions de traitement similaires à celle du processus de traitement biologique en station. L'expérience se déroule à l'obscurité pour éviter toute photodégradation. L'exemple de l'évolution des concentrations de la norfloxacine dans les conditions de l'expérience est représenté figure 5.

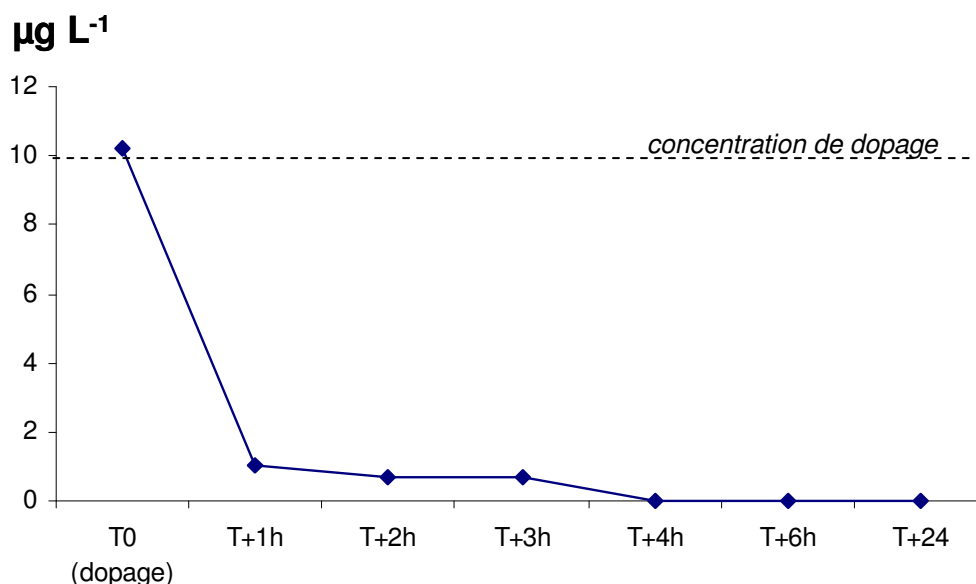


Figure 5 : Evolution des concentrations de norfloxacine après mise en contact de boues d'épuration, dans les conditions de traitements de la station d'épuration de Valenton.

On observe une diminution rapide des concentrations de norfloxacine : après 1h, 90% de la quantité initiale a disparu de la phase aqueuse. Cependant, la contribution respective des deux processus pouvant être à l'origine de cette dissipation, l'adsorption ou/et la biodégradation, ne peuvent être identifiées d'après ces résultats, et nécessite l'analyse de la phase adsorbée aux matières solides. Ces résultats montrent qu'au bout des 4 heures de mise en contact avec les boues dans les conditions de l'expérience, les concentrations en phase aqueuse de la norfloxacine sont proches des limites de détection, ces résultats contrastent avec les concentrations mesurées dans les effluents : en effet, cette molécule fait partie des antibiotiques détectés, parfois à des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de nanogrammes par litre (tableau 3), malgré un temps de séjour de 24 h dans le traitement biologique. Ces résultats, à première vue contradictoires, peuvent être dus notamment au fait que la biomasse utilisée dans cette expérience reste pendant plusieurs heures avant l'expérience sans alimentation en nutriments. Ce stress pourrait entraîner, lorsqu'on ajoute l'antibiotique par la suite, une dégradation plus rapide que dans les conditions normales, où les bactéries, en plus des antibiotiques, sont alimentées en permanence par des eaux chargées en nutriments. De plus, dans les conditions de l'expérience, il est possible que l'aération soit plus efficace du fait de non renouvellement des eaux usées, ce qui faciliterait la dégradation des antibiotiques. Cependant, la norfloxacine n'est pas considérée comme étant fortement biodégradable (Kummerer *et al.*, 2000), et l'adsorption est considérée comme étant le mécanisme d'élimination privilégié de cette molécule ainsi que des composés de la famille des fluoroquinolones (Golet *et al.*, 2002).

La technique d'analyse des matières solides, mise au point en 2007, actuellement en cours de validation, pourra être appliquée à cette étude, et fournir davantage d'informations sur les différents mécanismes se produisant au cours de ce traitement.

3 Conclusions et perspectives

Plusieurs antibiotiques ont pu être détectés dans les eaux de la Seine, à des concentrations de plusieurs dizaines de nanogrammes par litres. Les rejets urbains, du fait de la médecine humaine, semblent être majoritairement à l'origine des contaminations en antibiotiques observées dans la Seine. Des analyses sur des effluents traités de station d'épuration ont pu montrer une concentration non négligeable de ces composés dans l'effluent rejeté. Des variations en fonction des traitements appliqués sont probables, et doivent être étudiés plus précisément. Le comportement au travers de la filière boues, nécessitant la mise en place de méthodes d'extraction des résidus antibiotiques à partir de matrices solides, sera notamment étudié. Grâce à l'étude de la fraction adsorbée, des bilans pourront également être effectués dans les eaux usées, ainsi que des comparaisons de rendements entre différentes filières de traitements.

4 Remerciements

Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel de la station du SIAAP de Marne Aval pour leur accueil et l'aide qu'ils nous ont apporté, le SNS (service de navigation de la Seine) pour les prélèvements à Poses et météo France pour les données pluviométriques.

5 Bibliographie

- AFSSA (2006). Usages vétérinaires des antibiotiques, résistance bactérienne et conséquences pour la santé humaine, Report 2006.
- Al-Ahmad, A., Daschner, F. D. and Kummerer, K. (1999). "Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria." *Archives of Environmental Contamination And Toxicology* **37**(2): 158-163.
- Batt, A. L., Kim, S. and Aga, D. S. (2006). "Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge." *Environmental Science & Technology* **40**(23): 7367-7373.
- Batt, A. L., Kim, S. and Aga, D. S. (2007). "Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations." *Chemosphere* **68**(3): 428-435.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. and Ternes, T. (2004). "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant." *Water Research* **38**(12): 2918-2926.
- Drillia, P., Dokianakis, S. N., Fountoulakis, M. S., Kornaros, M., Stamatelatou, K. and Lyberatos, G. (2005). "On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole." *Journal of Hazardous Materials* **122**(3): 259.
- Eurin, J., Tamtam, F., Ollivon, D., Tiphagne-Larcher, K. and Chevreuil, M. (2006). "Les antibiotiques dans les eaux de surface du bassin de la Seine: évaluation de la contamination dans différents milieux." *Rapport d'activités Piren 2005*.
- Golet, E. M., Alder, A. C. and Giger, W. (2002). "Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland." *Environmental Science & Technology* **36**(17): 3645-3651.
- 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.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. and Lester, J. N. (2001). "Human pharmaceuticals in the aquatic environment - A review." *Environmental Technology* **22**(12): 1383-1394.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. and Lester, J. N. (2007). "The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment." *Environmental Pollution* **145**(3): 738.
- Kleiner, D. K., Katz, S. E. and Ward, P. M. L. (2007). "Development of in vitro antimicrobial resistance in bacteria exposed to residue level exposures of antimicrobial drugs, pesticides and veterinary drugs." *Chemotherapy* **53**(2): 132-136.
- Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T. and Zaugg, S. D. (2004). "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions." *Science of The Total Environment* **328**(1-3): 119-130.
- Kummerer, K. (2001). "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review." *Chemosphere* **45**(6-7): 957.
- Kummerer, K., Al-Ahmad, A. and Mersch-Sundermann, V. (2000). "Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test." *Chemosphere* **40**(7): 701-710.

- Kummerer, K. and Henninger, A. (2003). "Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent." *Clinical Microbiology and Infection* **9**(12): 1203-1214.
- Lindberg, R. H., Olofsson, U., Rendahl, P., Johansson, M. I., Tysklind, M. and Andersson, B. A. V. (2006). "Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge." *Environ. Sci. Technol.* **40**(3): 1042-1048.
- Lindberg, R. H., Wennberg, P., Johansson, M. I., Tysklind, M. and Andersson, B. A. V. (2005). "Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden." *Environmental Science & Technology* **39**(10): 3421-3429.
- Lindsey, M. E., Meyer, M. and Thurman, E. M. (2001). "Analysis of Trace Levels of Sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* **73** (19): 4640-4646.
- Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M. and Metcalfe, C. D. (2004). "Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada." *Environ. Sci. Technol.* **38**(13): 3533-3541.
- Obst, U., Schwartz, T. and Volkmann, H. (2006). "Antibiotic resistant pathogenic bacteria and their resistance genes in bacterial biofilms." *International Journal of Artificial Organs* **29**(4): 387-394.
- Paxeus, N. (2004). "Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment." *Water Science And Technology* **50**(5): 253-260.
- Perez, S., Eichhorn, P. and Aga, D. S. (2005). "Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole and trimethoprim at different stages of sewage treatment." *Environmental Toxicology and Chemistry* **24**(6): 1361-1367.
- Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H.-J. and Blankenhorn, I. (2001). "Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany." *Journal of Chromatography A* **938**(1-2): 199-210.
- Tamtam, F., Le Bot, B., Eurin, J., Mercier, F., Desportes, A. and Chevreuil, M. (2007). "Les antibiotiques dans les eaux de surface du bassin de la Seine: Suivi des molécules en station d'épuration." *Rapport d'activités Piren 2006.*
- 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.