

Dynamique des apports et comportement de perturbateurs endocriniens et de médicaments dans les réseaux d'assainissement : exemple des phtalates et des antibiotiques

De nombreux contaminants organiques sont demeurés peu étudiés, bien qu'ils soient fréquemment décelés dans les milieux aquatiques. Moins persistants et moins toxiques que d'autres "*substances prioritaires*" figurant sur les listes de la DCE, les phtalates et les antibiotiques sont néanmoins soupçonnés d'effets perturbateurs endocriniens ou de pressions sélectives pouvant engendrer des perturbations de la faune et de la microfaune des écosystèmes.

Le devenir des phtalates et des antibiotiques à travers les filières des stations d'épuration et la détermination des rendements d'épuration sur eaux usées constituent des éléments de connaissance indispensables à une évaluation du mode de diffusion de contaminants initialement rejetés sous forme dissoute, mais pouvant l'un comme l'autre être adsorbés au niveau des boues urbaines.

Les apports et le devenir des contaminants dits "émergents", notamment des phtalates ou des antibiotiques, constituent l'une des premières préoccupations concernant la qualité des eaux de ressource. Au regard de l'horizon 2015 (phtalates), en raison de la multiplicité et de l'importance relative des apports de temps sec et de temps de pluie, les seuls apports industriels font l'objet de l'inventaire national en cours de réalisation. L'ensemble des micropolluants, notamment les antibiotiques peuvent par modification de la faune bactérienne affecter le fonctionnement de l'épuration biologique et cette préoccupation s'ajoute à celle du risque d'augmentation du nombre de souches résistantes aux antibiotiques, observées en médecine humaine et en médecine vétérinaire.

Caractérisation des phtalates dans les échantillons de station d'épuration.

Participants : Teil M-J., Blanchard M., Dargnat C., Tiphagne K., Desportes A. et Chevreuil M.

*Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes,
UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris
E-mail : marie-jeanne.teil@ccr.jussieu.fr*

Sommaire

Caractérisation des phtalates dans les échantillons de station d'épuration.....	1
1. Introduction	2
2. Méthodes pour la détermination des phtalates dans les eaux de station d'épuration	2
2.1. Prélèvements	3
2.2. Extraction – Purification – Stockage	4
2.3. Analyse	5
2.4. Validation des méthodes.....	5
3. Méthodes pour la détermination des phtalates dans les boues de station d'épuration.....	7
4. Résultats préliminaires – Discussion.....	8
4.1. Eaux usées	8
4.2. Boues d'épuration.....	10
5. Conclusion.....	10
6. Références	11

1. Introduction

Les phtalates sont largement utilisés notamment comme plastifiants ou comme additifs dans la fabrication de nombreux produits industriels et peuvent contaminer l'environnement depuis leur production jusqu'à leur dégradation. Dans l'Union Européenne, environ 10^6 tonnes par an de phtalates sont produites. Leur présence dans l'environnement est d'autant plus importante que le milieu dans lequel ils se dispersent est industrialisé et que la densité de population est importante. Leurs voies de transfert dans l'environnement sont nombreuses mais ils sont généralement dispersés par volatilisation et/ou solubilisation à partir des produits manufacturés et de leurs déchets.

Les activités anthropiques génèrent un bruit de fond de pollution de l'environnement urbain par une multitude de composés organiques. La suppression à terme des émissions atmosphériques et des apports ponctuels ou diffus de substances dangereuses aux sols et aux hydrosystèmes, constitue l'un des premiers enjeux au niveau de la Communauté Economique Européenne. Cette dernière a, en effet, défini une liste de 33 substances ou groupes prioritaires comprenant les phtalates le DEHP (di-éthylhexylphtalate) qui figure parmi les molécules retenues car suspectées d'effets toxiques, perturbateurs endocriniens ou cancérigènes.

L'urbanisation qui a conduit à la concentration de l'habitat et de l'industrie a entraîné une difficulté croissante dans la gestion de nos déchets. La protection des eaux de surface de la pollution provenant des eaux usées domestiques et industrielles traitées dans les stations d'épuration est une priorité. En France, le rendement global d'épuration de la matière organique dans une STEP atteint au moins 70 % (Guettier, 1994) et les problèmes relatifs à l'apport de micropolluants par les effluents de STEP sont encore peu étudiés. De plus l'épuration de l'eau conduit à un transfert de la pollution puisqu'elle produit des boues constituées des matières sédimentées et des bactéries en excès provenant du traitement. Parmi les nombreux micropolluants organiques détectés dans les effluents épurés de STEP des composés organochlorés, des phénols et des phtalates sont retrouvés (Paxeus, 1996 ; Rogers, 1996).

Les phtalates sont présents dans la Seine à Paris et plus encore en aval, à Poses. Il existe un lien entre l'augmentation des concentrations entre Paris et Poses et la présence de sites industriels et d'usines d'épuration.

Notre étude a concerné la caractérisation des phtalates dans des échantillons d'eaux brutes et de boues prélevés aux principales étapes de traitement d'une station d'épuration.

2. Méthodes pour la détermination des phtalates dans les eaux de station d'épuration

Nous avons développé la méthode d'échantillonnage et d'analyse des phtalates dans les eaux brutes de station d'épuration à partir de la méthode de référence 606 proposée par l'EPA (Environmental Protection Agency – USA) : methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater ainsi que de la méthode de référence 506 : methods for the determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or solid-liquid extraction and gas chromatography with photoionization detection. Cependant nous avons utilisé le principe de la capture d'électrons pour la détection.

Les composés que nous avons pris en compte et qui sont ceux de la méthode EPA, sont le di-méthyl phthalate (DMP), le di-éthyl phthalate (DEP), le di-n-butyl phthalate (DnBP), le butyl-benzyl phthalate (BBP), le di-éthyl-hexyl phthalate (DEHP) et le di-n-octylphthalate (DnOP). Matériel et réactifs

Les phtalates sont des contaminants omniprésents dans notre environnement immédiat et il est particulièrement important d'exclure l'utilisation de tout matériel en plastique ou plastifié au cours des manipulations.

Les récipients en aluminium de 1 litre équipés de bouchons téflon, utilisés pour la collecte des échantillons d'eaux usées sont nettoyés à l'acétone et à l'hexane de qualité picograde. Les récipients

utilisés au cours des diverses étapes de traitement des échantillons (extraction, stockage des extraits) sont en verre et équipés de bouchons en verre ou en téflon. Ils sont lavés à l'acide dilué puis à l'acétone et à l'hexane et calcinés au four à 400°C pendant 3 heures. L'usage de pipettes pour les transferts d'échantillon se limite à des pipettes Pasteur préalablement calcinées au four à 400°C pendant 3 heures.

Les solvants sont de qualité picograde pour l'analyse de résidus, leurs qualités ont été testées (voir contrôle de qualité) et ils sont totalement exempts de phtalates. Le sulfate de sodium anhydre est également calciné au four à 400°C pendant 3 heures puis contrôlé.

Les premiers prélèvements, intégrés sur 24 heures ont été réalisés à l'aide d'un échantillonneur automatique équipé d'un flacon en verre. Afin d'éviter tout contact avec des matériaux plastiques les prélèvements suivants ont été réalisés directement dans chaque bassin à l'aide d'une perche équipée d'un flacon en verre.

2.1. Prélèvements

Les eaux d'épuration et les boues que nous avons analysées proviennent de la STEP « Marne Aval » de Noisy-le-Grand, (Figure 1) où sont traitées les eaux usées de Seine-Saint-Denis et de Seine et Marne avec un débit moyen de 30000 m³ (20000 par temps sec et 40000 par temps de pluie).

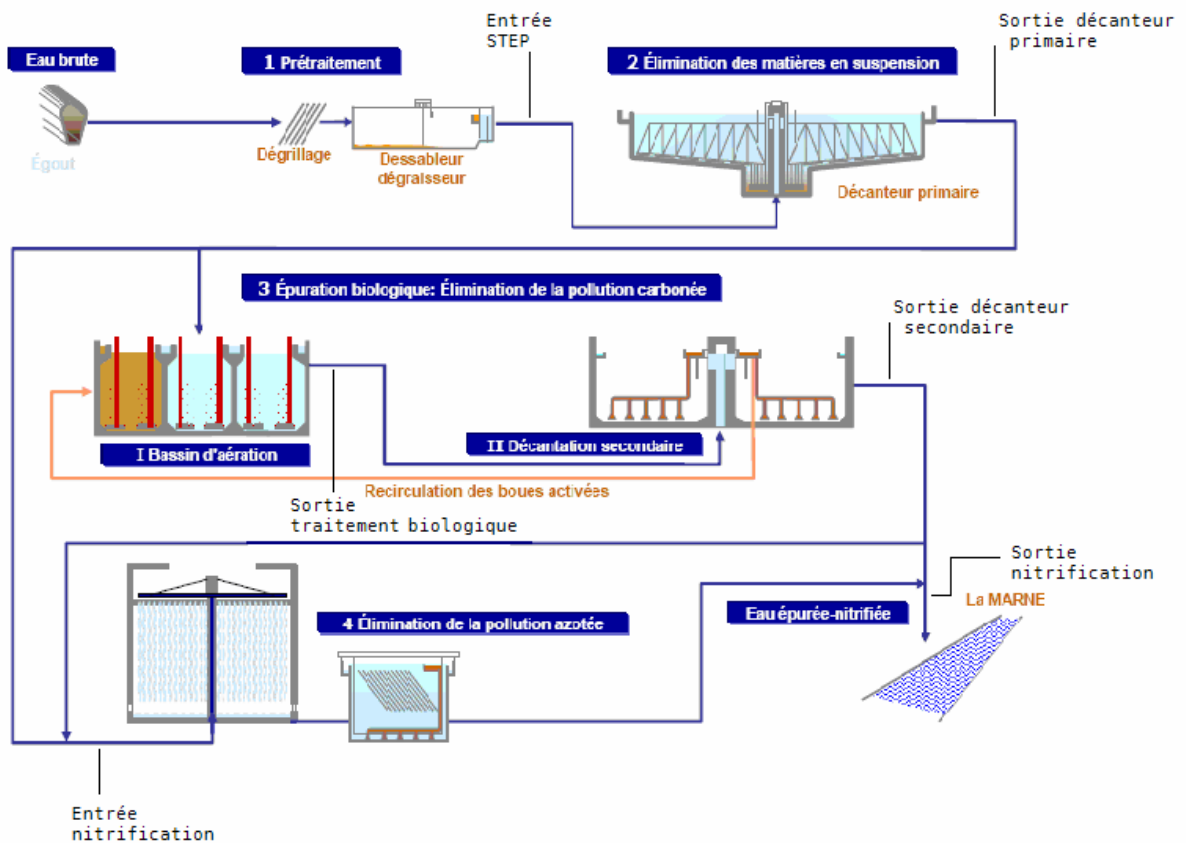


Figure 1 : Traitement des eaux à la station d'épuration « Marne-Aval » (Source : SIAAP)

En cas de débit important une partie des eaux usées est dirigée vers la nitrification sans passer par le traitement biologique. Une partie des eaux usées à la sortie du décanteur secondaire peut également être rejetée directement dans la Marne sans passer par le processus de nitrification. Ces systèmes de dérivation mis en œuvre en période de pluviométrie élevée quand les eaux de ruissellement viennent augmenter le débit des eaux usées arrivant à la station sont appelés « by-pass ».

Les prélèvements ont été effectués sur plusieurs semaines, à différentes étapes du traitement des eaux (Tableau 1). Les séquences sont incomplètes du fait de la survenue de pannes de certains préleveurs au moment des prélèvements.

Tableau 1 : Calendrier des prélèvements communs aux phtalates et aux antibiotiques

	Prélèvements intégrés sur 24 h							Prélèvements instantanés			
	22/05	23/05	24/05	25/05	26/05	27/05	28/05	31/05	03/07	15/12	20/12
Eaux entrée STEP	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
Eaux sortie décantation primaire		X								X	X
Eaux sortie traitement biologique	X	X								X	X
Eaux entrée nitrification			X								X
Eaux sortie nitrification	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
Eaux sortie décantateur lamellaire										X	X
Eaux sortie UV										X	X
Boues sortie décanteur secondaire	X	X									
Boues sèches avant incinération	X	X	X					X		X	X

2.2. Extraction – Purification – Stockage

L'extraction des échantillons conservés à l'obscurité, à 4°C, a lieu dans un délai n'excédant pas 24 heures après le prélèvement. L'ensemble de la verrerie utilisée est rincé à l'acétone ultra-pure avant usage. Les phtalates sont extraits de 1000 mL d'eau brute par 100 ml d'un mélange hexane/dichlorométhane (85V/15V) dans une bouteille en verre ambré de 2.5 litres (proportion échantillon/solvant : 1V/3x0.1V) et agités sur un « va-et-vient » mécanique pendant 20 minutes. La récupération de la phase organique est réalisée à l'aide d'ampoules à décanter d'un litre. L'extraction est répétée 3 fois avec un volume final de phase organique de 300 ml stockée à l'obscurité dans un erlen en pyrex à col rodé à 4°C.

La concentration de l'extrait à un volume de 10 ml est réalisée en présence d'environ 30 g de sulfate de sodium anhydre, à l'aide d'un évaporateur rotatif Büchi muni d'un régulateur de vide (température = 30°C, p = 350 mbar). Le dispositif est placé sous hotte, afin de supprimer tout risque de contamination lors des manipulations. Enfin, l'extrait est transféré dans un tube en verre conique et évaporé à un volume final de 1 ml. Après élimination des sulfures par agitation de l'extrait en présence d'1 ml de Hg et d'un copeau de Cu, ce dernier est stocké dans un flacon serti pour passeur automatique de 1.2 ml, à 4°C.

2.3. Analyse

L'analyse des phtalates est réalisée avec un chromatographe GC 8000 top (Carlo Erba) équipé d'un détecteur à capture d'électron (source ^{63}Ni – 300°C), d'un passeur automatique et d'un injecteur on-colonne muni d'une pré-colonne de silice inerte et d'une colonne de type HT8 (SGE). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité IC, Air-liquide) (1.7 ml min^{-1}) et le gaz de balayage de l'argon/méthane (90/10 - 40 ml min^{-1}). Le programme de température du four débute à 60°C, augmente jusqu'à 160°C avec une pente de $30^\circ\text{C min}^{-1}$, puis de 160°C à 220°C avec une pente de $12^\circ\text{C min}^{-1}$ et enfin, de 220°C à 290°C avec une pente de 2°C min^{-1} et un plateau final de 12 min à 290°C.

La quantification des diesters de l'acide phtalique est réalisée par comparaison avec un standard externe dans l'hexane. Celui ci est préparé par dilution d'un mélange standard certifié EPA (phtalate esters 4S 8231) composé de DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP et DnOP de 98.8 à 99.9 % de pureté et de concentration de 1971 à 2008 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ selon les composés.

Les limites de détection correspondant à 3 fois les valeurs du bruit de fond ont été pour des standards de 5 ng.L^{-1} . Ces limites varient pour chaque échantillon en relation avec la nature des interférents de la matrice.

2.4. Validation des méthodes

Blancs réactifs et vaisselle

Des volumes de 10 ml d'hexane pur ont été soumis à toutes les étapes de l'extraction et de l'analyse afin de vérifier que le matériel utilisé ainsi que le système d'analyse n'apportent pas de contamination. De plus, le mercure et le cuivre utilisés lors de la phase de purification, ont fait l'objet de blancs séparés. Pour chacun de ces tests, aucun phtalate n'a été détecté.

Blancs laboratoire

Un échantillon d'eau du robinet a été exposé à l'air ambiant du laboratoire pendant 2 mois. Les résultats ont montré un enrichissement en DEP, DnBP et DEHP (Tableau 2).

Tableau 2: Concentration en phtalates (ng.L^{-1}) dans une eau exposée à l'air du laboratoire du 26/11/04 au 17/01/05

DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
10	200	280	20	330	10

Fankhauser-Noti et Grob, (2006) ont mis en cause dans leur étude sur les sources de contamination des blancs analytiques par le DnBP et le DEHP l'air intérieur des laboratoires *via* l'absorption par différentes surfaces, notamment la verrerie.

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'eau ultra-pure certifiée exempte de phtalates qui permette de réaliser des blancs analytiques absolus. L'utilisation d'eau embouteillée minérale ou non, ne peut être envisagée du fait des niveaux de concentrations rapportés dans la littérature. En particulier, les travaux de Lahoussine (2000), ont montré des teneurs non négligeables dans ce type d'échantillons : de 237 à 973 ng.L^{-1} pour le DEHP.

Eaux faiblement ou non contaminées avant captage

Divers types d'eau ont été analysés pour déterminer le niveau de contamination de base possible dans les eaux considérées comme les moins polluées avant qu'elles ne soient collectées à leur point de puisage (forage, drain, conduite) (Tableau 3). Aucune de ces eaux ne présente de contamination significative. On peut toutefois, s'interroger sur les traces de DEHP et de DnBP décelés dans ces aquifères à de faibles concentrations (50 à 100 ng.L⁻¹). Les eaux de l'Iton (affluent de l'Eure) au voisinage de la source présentant des valeurs proches des limites de détection, nous permettent de conclure que les différentes étapes de traitement n'ont pas apporté de contamination notable des échantillons. Les conditions de prélèvement de ces eaux soit après des épisodes d'orage, soit en aval d'installations de captage comportant des éléments ou des matériaux synthétiques pourraient être à l'origine de la contamination « apparente » des aquifères décelée au niveau des échantillons prélevés.

Tableau 3 : Concentrations en phtalates (ng.L⁻¹) d'eaux de sites de référence

Echantillons	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Eau de distribution Paris V	< ld	16	43	< ld	56	< ld
Lavoir 1 Honfleur	< ld	< ld	86.3	6.2	90.4	< ld
Lavoir 2 Honfleur	< ld	< ld	37.1	< ld	71.3	< ld
Fontaine Honfleur	< ld	< ld	52.2	< ld	98.2	< ld
Eau de source Brie <i>Stampien</i>	11.6	< ld	37	< ld	51.1	< ld
Eau de source Albien ¹	< ld	< ld	< ld	< ld	96.4	< ld
Eau de surface (secteur des sources de l'Iton)	< ld	< ld	16	< ld	20	< ld

ld : limite de détection DMP 10 ng.L⁻¹, DEP 15 ng.L⁻¹, DnBP 15 ng.L⁻¹, BBP 5 ng.L⁻¹, DEHP 20 ng.L⁻¹ et DnOP 10 ng.L⁻¹.

¹ Les concentrations mesurées dans cet extrait sont à confirmer car elles peuvent résulter du relarguage de composés piégés dans la ligne d'analyse chromatographique

Cependant, des eaux issues de formations crayeuses comme les eaux souterraines prélevées à Honfleur, ne sont pas obligatoirement exemptes du risque de contamination par d'autres produits organiques pouvant percoler à travers les sols contaminés par des épandages agricoles ou des dépôts atmosphériques. C'est le cas notamment, de l'aquifère de la formation de Brie (Tableau 3) dont les eaux sont impropres à la consommation humaine. Des travaux antérieurs sur les pesticides auraient démontré qu'il était notamment contaminé par la déséthylatrazine (DEA) principal métabolite de l'atrazine (Garmouma, 1996).

Rendements d'extraction

L'eau du réseau de distribution précédemment analysée a été dopée à 2 µg de standard. L'extraction a été réalisée avec deux solvants différents : du dichlorométhane (100 %) et un mélange hexane / dichlorométhane (85 % - 15 %). Les rendements étaient de 62.5 à 94.5 % pour le dichlorométhane et de 68 à 84 % pour le mélange hexane / dichlorométhane, en relation avec la polarité de chaque composé (Tableau 4).

Le mélange hexane / dichlorométhane donnant une variabilité moindre, a été retenu pour l'extraction des eaux de STEP.

Tableau 4 : Rendements d'extraction de 2 types de solvants en %

Solvant d'extraction	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Dichlorométhane	94.5	62.5	80	71.5	73.5	81.5
Hexane (85 %) - Dichlorométhane (15 %)	82	68	80	75.5	79.5	84

3. Méthodes pour la détermination des phtalates dans les boues de station d'épuration

L'ensemble des procédures expérimentales déjà décrites pour les eaux brutes, est applicable aux boues sauf pour la phase d'extraction proprement dite.

Des boues déshydratées (phase ultime du traitement) ont été prélevées à la station d'épuration de Noisy-le-Grand, pour la mise au point de la méthode d'extraction. Les boues congelées ont été lyophilisées pendant 210 heures, puis broyées finement à l'aide d'un micro-broyeur Culatti (broyeur entièrement métallique).

Trois méthodes d'extraction ont été testées en triplicates à partir des méthodes décrites par Marttinen et al, 2003a ; Marttinen et al, 2003b ; Bagö et al., 2005 ; Sablayrolles et al., 2005:

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

Tous les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 15 minutes à 5000 tours/minute, 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 essais seront purifiés par technique SPE. Différents types de cartouches, florisil, alumine et silice sont en cours d'expérimentation (méthode 606 – EPA).

Les rendements d'extraction et de purification seront déterminés à l'aide d'un standard interne de di-pentyl phtalate et les variations de sensibilité du détecteur en fonction de la qualité de la matrice à l'aide du benzyl benzoate.

De plus, une inter-calibration pourra être envisagée avec le laboratoire ETSA de Rouen, qui actuellement utilise un système d'extraction ASE (extraction accélérée par solvant à chaud et sous pression), un système de concentration TURBOVAP LV et un système de purification RAPID RACE solid phase extraction workstation, tous entièrement automatisés. Cette inter-calibration concernera les échantillons de boues urbaines ainsi que des organismes aquatiques lyophilisés.

Tableau 5 : Récapitulatif des échantillons

STEP	Période d'étude	Type d'échantillon	Nombre d'échantillons
Seine-Aval	18/04/05	Eaux brutes	6
Honfleur	07/06	Eaux brutes	5
Marne-Aval	22/05/06 au 28/05/06 05/09/06	Boues finales	12
Marne-Aval	22/05/06 au 28/05/06	Eaux brutes	22

A ce jour, les résultats sont disponibles pour la première partie de notre étude.

4. Résultats préliminaires – Discussion

4.1. Eaux usées

Les concentrations en phtalates à différentes étapes du traitement des eaux sont présentées sur les figures 2, 3 et 4.

Les phtalates présents majoritairement sont le DEHP suivi du DEP (Figure 2). En Allemagne, 37 stations d'épuration testées ont montré des teneurs prépondérantes en DEHP avec des valeurs de 0.33 à 97.8 µg/L dans les effluents et de 30 à 154 mg/kg dans les boues déshydratées (Fromme et al, 2002).

En Finlande une étude de Marttinen et al. (2002b) a montré que le DEHP était présent dans les eaux usées aux plus fortes concentrations (28 à 122 µg/l) et que les concentrations des autres phtalates étaient généralement inférieures à 17µg/l. De plus, le DEHP était présent aussi bien dans les eaux usées d'origine domestique que dans celles issues de rejets industriels.

Pour la journée du 22, les concentrations en sortie de nitrification sont peu différentes de celles de l'effluent d'entrée et vraisemblablement en raison de l'importance des pluies le jour du prélèvement et la mise en service de plusieurs by-pass (Figure 3).

Pour la journée du 23, la chute du DEHP observée après le traitement biologique est liée aux activités de dégradations bactériennes en conditions aérobies (Figure 4). Cependant, comme cela a été rapporté par Yuan (2002) et par Zeng (2004) cette biodégradation reste limitée pour le DEHP. En sortie nitrification la concentration de DEHP a légèrement augmenté, ce qui pourrait être dû au fait du by-pass d'une partie des eaux usées directement vers la nitrification.

La quantité de DEHP retenue en sortie de traitement biologique (4.2 µg/L) a correspondu à celle retrouvée adsorbée dans les boues en sortie de décanteur secondaire (4.9 µg/L). Ainsi la chute observée en sortie de décantation secondaire est à relier à l'affinité du DEHP pour la phase particulaire (Marttinen, 2003a).

Globalement, les concentrations en phtalates à la sortie de la station n'excèdent pas 5 µg/L par temps sec et 12 µg/L par temps de pluie. Ainsi, 80% du DEHP présent dans les eaux de sortie du décanteur primaire ont été éliminés par les différentes étapes du traitement. Dans une station d'épuration de Finlande, Marttinen et al (2003b) a montré que l'ensemble des traitements d'épuration extrayait 94 % du DEHP présent dans les eaux usées.

En Suède, la présence de phtalates dans des effluents de sortie de 3 stations d'épuration a été déterminée : pour le DEP, de 3 à 8 µg/L ; pour le DBP, de 6 à 22 µg/L ; pour le BBP, de 6 à 17 µg/L ; pour le DEHP, de 10 à 17 µg/L (Paxéus (1996). Les produits d'une première hydrolyse des phtalates ont également été retrouvés : MEP 0.5 à 11 µg/L et MBP 0.5 à 20 µg/L.

Aux Pays-Bas, des concentrations de DEP dans les entrants 4.1 à 44 µg/L et de DEHP <13 à 101 µg/L avec la réflexion que les concentrations les plus élevées de ces fourchettes correspondaient à des eaux résidentielles. Les autres phtalates étaient <1 (DMP, DnOP) à < 10 µg/L (DBP et BBP) (Vethaak *et al.*, 2002). Après traitement par la station d'épuration, tous les phtalates ont été à des concentrations <1 µg/L, DEHP excepté (2.5 µg/L). Dans les boues ont été détectés le DEP, le DnBP et le DEHP.

Ainsi, les niveaux de contamination par le DEHP en entrée comme en sortie de la station sont équivalents à ceux de la littérature.

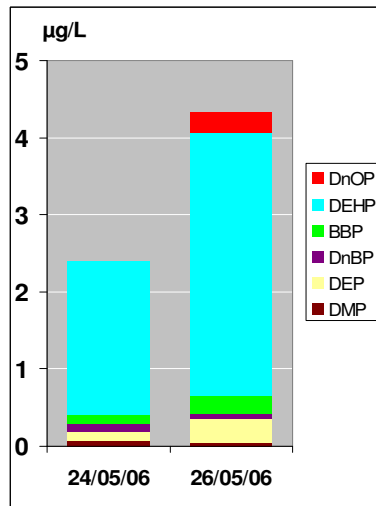


Figure 2 : Profil de distribution et concentration des phtalates en sortie de nitrification

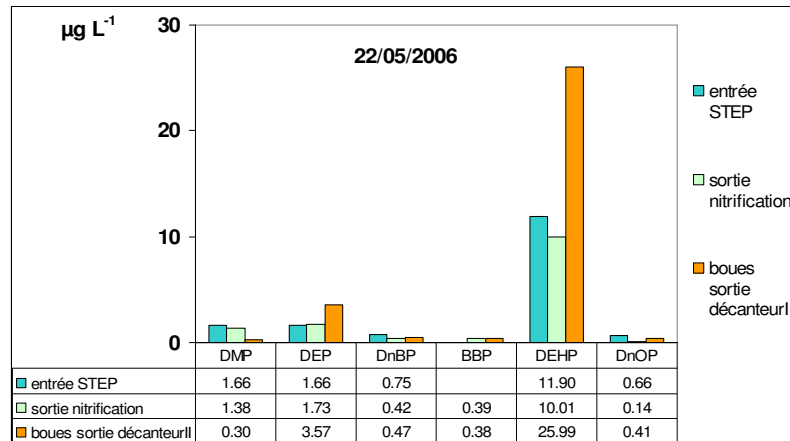


Figure 3 : Concentrations en phtalates à différentes étapes du traitement

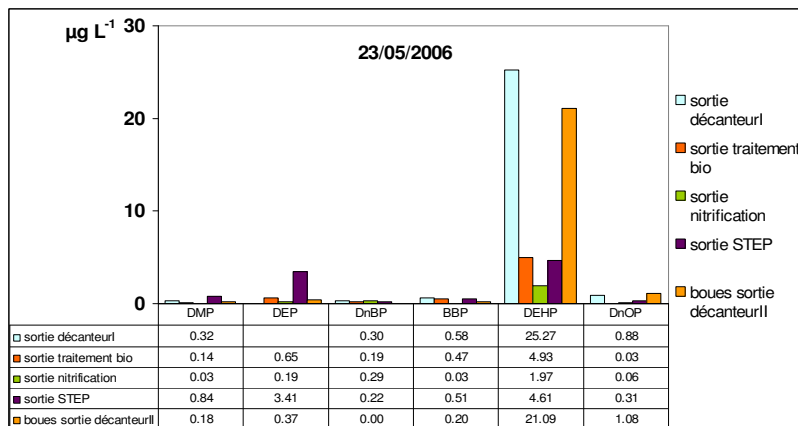


Figure 4 : Concentrations en phtalates à différentes étapes du traitement des eaux de la station d'épuration de Marne-Aval 23/05/06

Nous avons réalisé une estimation des flux à partir d'un débit moyen de 30 000 m³/j (Tableau 6). Concernant les valeurs du 22 mai, le traitement des eaux n'a pas permis de réduire significativement les flux de phtalates. En effet, par temps de pluie, cette station fonctionne en by-pass et des eaux usées non traitées sont rejetées directement dans la rivière.

Le jour suivant, les flux rejetés ont été plus faibles en relation avec le fonctionnement de la station par temps sec. Le rendement d'épuration de la station était alors de 50%.

L'étude de Patrick Fauser (2002, Danemark) au niveau d'une STEP utilisant le même procédé des boues activées et un échantillonneur automatique pour les prélèvements comparable au nôtre, a montré des flux entrants pour le DEHP du même ordre de grandeur (240g/jour). Pour des échantillons prélevés par temps sec sur une période de 8 jours en mai 1999, il trouve des valeurs de concentrations pour le DEHP variant de 13 à 44 µg/L en entrée et de 0.2 à 1.7 µg/L en sortie. Le traitement permet d'épurer les eaux usées d'un facteur 20.

Tableau 6 : Flux d'entrée et de sortie de nitrification pour les différents phtalates

g/jour	Entrée STEP	22/05/06		23/05/06		
		Sortie nitrification	% abattement	Sortie décanteurII	Sortie nitrification	% abattement
DMP	50	42	16	9	1	89
DEP	50	50		0	6	
DnBP	22	13	41	9	9	
BBP	0	12		17	1	94
DEHP	357	300	16	758	59	92
DnOP	20	4	80	26	2	92

4.2. Boues d'épuration

En ce qui concerne les concentrations de phtalates dans les boues d'épuration les résultats ne sont pas encore disponibles du fait de difficultés rencontrées pour la mise au point de la purification des échantillons.

Une étude en Finlande de Marttinen et al. (2002) rapporte des valeurs de concentration pour le DEHP dans les boues de STEP à différentes étapes du traitement.

- pour les boues fraîches (issues du décanteur primaire) : [DEHP]=134µg/g de poids sec

- pour les boues activées : [DEHP]=180 µg/g de poids sec

- pour les boues finales (destinées à l'épandage agricole) : [DEHP]=163µg/g de poids sec

Une étude au Maroc par Amir et al (2004) a montré des valeurs de DEHP dans les boues 5 fois plus élevées en absence de traitement biologique (28 contre 6 mg/kg de poids sec).

5. Conclusion

Les deux phtalates les plus abondants dans les effluents de STEP sont le DEHP suivi du DEP, en relation avec leurs niveaux de production et leurs usages industriels.

L'étude réalisée dans la station d'épuration de Noisy le Grand a montré l'abondance du DEHP dans les eaux usées arrivant à la station. En période de pluviométrie élevée, ils sont rejetés directement en rivière du fait de la mise en service de by-pass.

Une estimation préliminaire de l'impact des différents traitements a été réalisée. Dans les conditions de notre étude, le DEHP est principalement éliminé par processus de décantation en relation avec ses capacités d'adsorption sur la phase particulaire et le rendement de son épuration a été de 50%.

Des études par temps sec seraient nécessaires afin de préciser le degré d'épuration des phtalates au cours des différentes étapes du traitement dans une station d'épuration.

Par ailleurs, il serait intéressant de développer en collaboration avec une équipe de biologistes, la mise au point *in vitro* et la validation d'un modèle biologique pour estimer le potentiel de perturbation endocrinienne effectif des effluents en relation avec la présence de différentes espèces moléculaires (phtalates PBDE, bisphénol A, benzo[a]pyrène, etc...) et la survenue probable d'effets de synergie. Cette perspective s'inscrit dans une approche pluridisciplinaire de l'évaluation de l'impact des effluents de STEP sur la qualité des eaux de surface.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur Jean Luc Almayrac et Madame Sandrine Lopez pour leur contribution à notre étude et leur appui logistique.

6. Références

- Amir S, Hafidi M, Merlina G, Hamdi H, Jouraiphy A, El Gharous M, Revel J.C. Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges. *Process Biochemistry* (2005) 40, 2183-2190.
- Fausser P, Vikelsoe J, Sorensen P, Carlsen L. Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant – fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research* (2003) 37, 1288-1295.
- Fromme, H., Küchlert, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J. and Wenzel, A. 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*. 36, 1429-1438.
- Guettier P., Iwema A., Magnan J.P., Mathian R., Raby D., Vachon A., Vidou P. 1994. L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolutions. *Etude Inter-Agences* 27, p170.
- Lahoussine, V.. Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile-de-France. Thème : l'alimentation en eau potable. Rapport d'Etude de l'Université de Paris-Sud, (2000),46 p.
- Martinen S, Kettunen R, Rintala J. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The science of the Total Environment* (2003a) 301, 1-12.
- Martinen S, Kettunen R, Sormunen K et Rintala J. Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water Research* (2003b) 37, 1385-1393.
- Paxéus N. 1996. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Wat. Res.* 30, 1115-1122.
- Rogers H.R. 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Sci. of the Tot. Environ.* 185, 3-26.
- Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF, Adams WJ. The environmental fate of phthalate esters : a literature review. *Chemosphere* 1997; 35: 667-749.
- Vethaak A.D., Rijs G.B.J., Schrap S.M., Ruiters H., Gerritsen A., Lahr J. (2002). Oestrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects. RIZA/RIKS-report n° 2002-001.
- Vikelsoe J., Thomsen M., Carlsen L. (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *The Science of the Total Environment* 293, 105-116.
- Yuan, S.Y., Liu, C., Liao, C.S. et Chang, B.V. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* (2002) 49, 1295-1299.
- Zeng F, Kunyan C, Li X, Fu J, Sheng G. Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescens* FSI. *Process Biochemistry* (2004) 39, 1125-1129.

Sites internet:

www.ademe.fr

www.inrs.fr

www.siaap.fr