

IMPACT DE L'ASSAINISSEMENT SUR LES TRANSFERTS DU BISPHEENOL A ET DES PHTALATES DANS UN PETIT BASSIN VERSANT EN ÎLE-DE-FRANCE

Bich Chau Tran, Fabrice Alliot, Martine Blanchard, Catherine Bourges, Annie Desportes, Marie Jeanne Teil et Marc Chevreuil

¹ EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR, 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC/EPHE Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

Contact: bich-chau.tran@upmc.fr

1 Introduction

Il existe une préoccupation croissante au sujet des composés organiques de synthèse qui peuvent affecter la santé des écosystèmes et de l'Homme. Parmi eux, le bisphénol A (BPA) et les phtalates comme le di (2-ethylhexyl) phthale (DEHP), utilisés comme plastifiants, sont soupçonnés d'exercer des effets perturbateurs endocriniens.

Le BPA appartient à une famille de composés possédant deux groupements phénol reliés par un carbone central et qui se différencient par les radicaux qui y sont substitués. Le BPA présente un carbone central substitué par 2 méthyles (Figure 1). Son poids moléculaire est de 228. Il est relativement soluble dans l'eau (300mg L⁻¹) et peu volatil avec une pression de vapeur saturant de 5,3.10⁻³ mPa à 25°C (European Union Risk Assessment of Bisphenol A), soit 6 fois moins que le DEHP. Sa rémanence est faible, sa demi-vie dans l'eau de surface est de 2 à 3 jours (Kang et J H et Kondo F, 2002).

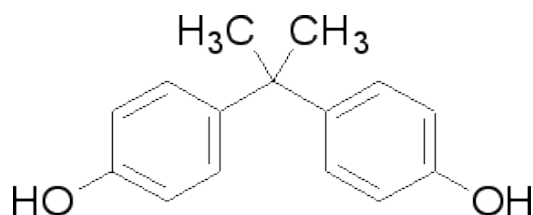


Figure 1 Structure du BPA

Il entre dans la composition de résines phénoliques, des polyacrylates et surtout, des polycarbonates et des résines époxydes. D'après le rapport d'appréciation des risques de l'Union Européenne, environ 700 000 tonnes/an de BPA sont utilisées dans l'Union Européenne de 1997 à 1999. En 2003, la production mondiale de BPA était estimée à plus de 2 millions de tonnes. La demande aux Etats-Unis est passée de 1,06 millions de t en 2006 à 1, 25 millions de t en 2010 (Chemical weekly, 2009). La demande en BPA dans le marché a progressé de 7 à 8 % pour la période 2006-2011 et la consommation globale de BPA a atteint 5,5 millions de tonnes en 2011 (SRI). Cette forte production est préoccupante car le BPA est un perturbateur endocrinien de type oestrogénique qui présente un danger pour les êtres vivants y étant exposés de façon chronique. En effet, l'exposition au BPA peut entraîner des altérations du fonctionnement des récepteurs hormonaux et de certains systèmes enzymatiques.

Les phtalates sont des molécules organiques (di-esters de l'acide orthophtalique) synthétisées pour leurs propriétés plastifiantes, utilisées dans de nombreux produits de consommation courante (cosmétiques, jouets, équipements médicaux) pour améliorer la souplesse des matières plastiques. Les phtalates sont des additifs et contrairement au BPA, ils ne sont pas liés chimiquement au produit final et peuvent donc être libérés facilement dans l'environnement. Certains phtalates sont particulièrement toxiques. Ainsi, le DEHP, le di-butyl phthalate (DnBP) et le butyl benzyl phthalate (BBP), sont impliqués dans des perturbations endocriniennes (hormones sexuelles, notamment) et des effets cancérigènes et mutagènes. L'industrie des matières plastiques les utilise comme agents plastifiants du fait de leur stabilité, de leur fluidité (point de

fusion < 25°C) et de leur basse volatilité (point d'ébullition > 230°C). Ainsi, les composés de poids moléculaires moyens et élevés entrent jusqu'à 60% du poids final dans la composition du chlorure de polyvinyle (PVC) auquel ils confèrent sa plasticité. Les phtalates entrent aussi dans la composition d'autres polymères : acétate de polyvinyle, acétate de cellulose, polyuréthane. Ils sont également utilisés pour la fabrication d'insecticides, de peintures, d'encres, de cosmétiques, de parfums et, de fluides hydrauliques et diélectriques (Staples *et al.*, 1997).

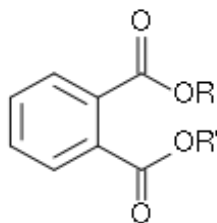


Figure 2 Structure générale des phtalates

La production mondiale de phtalates est considérable, étant passée 1.8 millions de tonnes en 1975 (Vitali *et al.*, 1997) à 3 millions de tonnes par an (Hervé-Bazin *et al.*, 2001). Le quart de la production est représenté par le DEHP, ensuite viennent par ordre d'importance, le BBP, le DnBP, le DiBP, le DEP et le DMP.

Le BPA et les phtalates peuvent être libérés dans l'environnement pendant la production, l'utilisation et la mise au rebut des produits finis. L'objectif a été d'évaluer l'impact en termes de contamination par le BPA et les phtalates, du rejet d'une station d'épuration (STEP) sur la contamination d'un petit cours d'eau de la région Ile-de-France, la Charmoise. Ainsi, nous avons :

- Étudié les niveaux de contamination par le BPA et les phtalates dans les eaux usées en entrée et en sortie de STEP,
- Évalué l'impact du rejet de la STEP, sur la qualité des eaux de la Charmoise,
- Caractérisé leur devenir des deux familles de contaminants dans la Charmoise.
- Établi un bilan de transfert du BPA et des phtalates dans la Charmoise.

2 Matériel et Méthodes

2.1 Description de site

La Charmoise est un affluent de la Rémarde, située dans le bassin versant de l'Orge. Elle reçoit le rejet de la station d'épuration (STEP) de Fontenay-les-Briis qui traite des effluents domestiques et hospitaliers. Cette STEP comporte un bassin combiné (décanteur et boues activées), les boues sont ensuite séchées par dessiccation sur lit de sable puis stockées avant épandage sur des parcelles agricoles proches de la STEP.

Les échantillons ont été prélevés en entrée, et en sortie de STEP et dans la rivière. Les points de prélèvement d'eau sont indiqués sur Figure 3

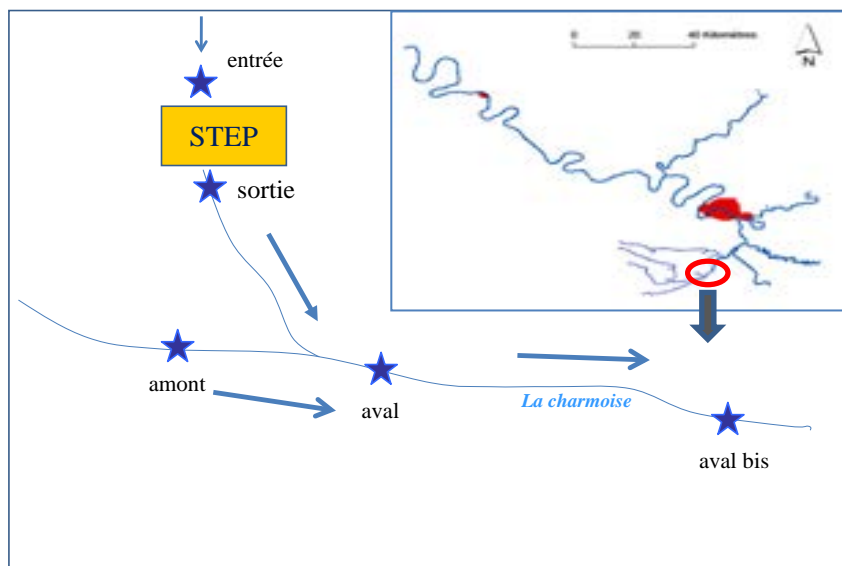


Figure 3. Localisation géographique des sites étudiés.

L'étude a été réalisée sur la Charmoise pendant 1 an, de février 2010 à janvier 2011. Trois sites ont été retenus en amont du rejet de la STEP, en aval de ce rejet et en aval éloigné.

De plus les eaux usées en entrée et en sortie de STEP ont été suivies pendant 14 mois. Les prélèvements d'eau brute ont été réalisés avec une fréquence mensuelle.

2.2 Protocole analytique

Les échantillons d'eau (3,5 L) sont filtrés sur filtre en fibre de verre Whatman GF/F (diamètre de 90 mm, porosité: 0,7 µm) pour séparer les composés en phase dissoute et en phase particulaire.

Après lyophilisation des filtres pendant 24 h, on ajoute les standards internes (BPA D16 et DPP) et 15 ml d'un mélange hexane/acétone (50/50) pour extraire la phase particulaire. Le filtre et l'extrait solvato sont ensuite traités aux ultras-sons pendant 20 min puis centrifugés 2 min à 2000 g. Le surnageant est récupéré puis transféré dans un tube en verre. L'extraction est répétée 2 fois. L'extrait obtenu est concentré sous flux d'azote à un volume final inférieur à 1ml.

Les phases dissoutes sont conservées à l'obscurité à 4°C et l'extraction est réalisée dans les 48 heures suivant le prélèvement. L'extraction se fait avec un mélange hexane/dichlorométhane (75/25). La proportion de solvant est égale à 10% du volume de l'échantillon. Cette étape est répétée 2 fois. L'extrait est ensuite concentré à un volume de 10 ml par évaporation rotative sous vide puis transféré dans un tube en verre avant d'être évaporé à un volume final inférieur à 1 ml.

Les phases dissoutes et particulaires concentrées sont passées sur florisil pour séparer les deux types de composés: BPA et les phtalates. Les mélanges de solvants de polarité croissante sont utilisés hexane/ether (80/20) ; dichlorométhane/méthanol (95/5) pour permettre d'éluer 2 fractions contenant respectivement les phtalates et le BPA. L'extrait est enfin concentré sous flux d'azote jusqu'à un volume de 0,4 mL puis transféré dans un flacon pour l'analyse.

L'analyse du BPA est réalisée par chromatographie liquide couplée à la double spectrométrie de masse (LC/MS/MS). L'analyse des phtalates est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

3 Résultats

3.1 Evolution de la qualité et de l'épuration des eaux usées en entrée et en sortie de la STEP.

3.1.1 Bisphenol A

Les concentrations ont été mesurées dans les eaux usées en entrée de STEP varient de 2 à 8 µg/L, avec une moyenne de 5 µg/L. Dans l'effluent de la STEP, les concentrations varient de 0,2 à 1,6 µg/L, avec une moyenne de 0,5 µg/L. Le rendement d'épuration du BPA est compris entre 84% et 97% (89% en moyenne). Il est en accord avec les résultats de Jin et al. (2008): 90,6%, et de. Jafari et al. (2009): 90%. L'élimination du BPA par les processus mis en œuvre dans la STEP, reste incomplète. La figure 4 montre que le rendement d'épuration du BPA par la STEP varie peu en fonction du temps avec cependant, une légère hausse d'efficacité en été. On peut remarquer que Nie et al. (2012) en Chine, ont rapporté une épuration du BPA variant de 44% en hiver à 99% en été en relation avec une biodégradation plus importante.

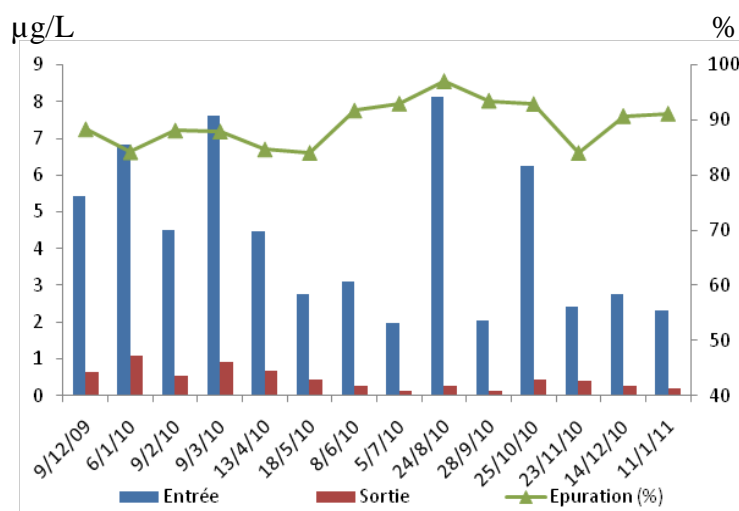


Figure 4. Rendement d'élimination du BPA dans la STEP

De manière générale, le BPA se retrouve majoritairement dans la phase dissoute (médiane: 94%) en raison de sa solubilité dans l'eau élevée. La phase particulaire du BPA dans les eaux usées ne représente que 6% du BPA en moyenne, en accord avec données de Cladière et al. (2010). Dans les effluents de la STEP, la proportion du BPA en phase particulaire n'est plus que de 0,35% en moyenne (concentration moyenne MES : 9 mg/L) (figure 5).

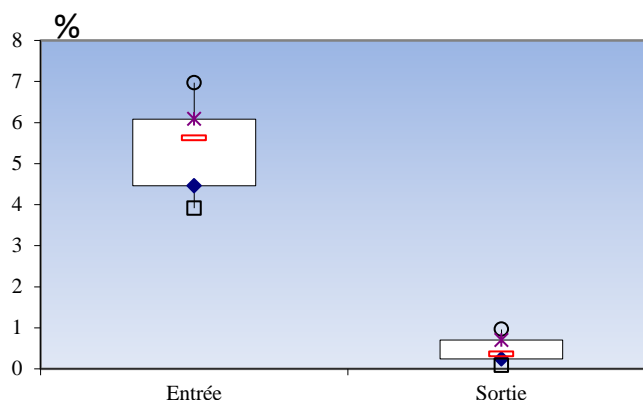


Figure 5. Répartition du BPA en entrée et sortie de STEP

Au cours du traitement dans la STEP, 82%-96% des MES sont éliminés par décantation dans les boues. Une faible proportion du BPA est adsorbée sur les MES organiques dans les boues (26,7 ng/g MES en moyenne pour une concentration de MES organiques de 137 mg/L). Au contraire, la concentration de BPA en phase dissoute est élevée dans les eaux d'entrée (3,77 µg/L en moyenne). En sortie de STEP, elle a diminué (0,4 µg/L en moyenne) par le mécanisme biodégradation qui est le processus d'élimination majoritaire.

3.1.2 Phtalates

Les concentrations de phtalates dans les eaux brutes en d'entrée et en sortie de STEP sont présentées dans le Tableau 1 et la Figure 6

Les concentrations en Σ 9 phtalates dans les eaux d'entrée montrent d'importantes variations, variant de 66 à 231 $\mu\text{g/L}$ (121 $\mu\text{g/L}$ en médiane). Après traitement, les concentrations en Σ 9 phtalates sont seulement que 3,9 $\mu\text{g/L}$ en médiane.

Le DEHP et le DiNP ont été les composés les plus abondants, suivis du DiDP et DiBP. Le DnOP a été le composé minoritaire. Les niveaux de phtalates dans les eaux usées provenant d'autres pays ont montré une grande variabilité. Des concentrations de DEHP dans les eaux usées du même ordre que les nôtres ont été observées au Royaume Uni : 23,6 $\mu\text{g/L}$ (Oliver et al., 2005), au Canada : 41 $\mu\text{g/L}$ (Barnabé et al., 2008) et à Paris : 22,5 $\mu\text{g/L}$ (Dagnat et al., 2009). Des concentrations de DEHP beaucoup plus faibles ont été observés au Australie : 2,4 $\mu\text{g/L}$ (Tan et al., 2008). En revanche, des valeurs beaucoup plus élevées ont été rapportées aux Pays-Bas : DEHP : 13-101 $\mu\text{g/L}$; DEP : 4,1-44 $\mu\text{g/L}$; DnBP et BBP : <10 $\mu\text{g/L}$; DMP et DnOP : <1 $\mu\text{g/L}$ (Vethaak et al., 2005). En Finlande, Marttinen et al. (2003) a observé des concentrations de DEHP de 28 à 122 $\mu\text{g/L}$ et pour les autres phtalates < 17 $\mu\text{g/L}$.

La directive Européenne de 2008/105/EC a défini une norme de qualité environnementale dans les eaux de surface pour le DEHP de 1,3 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations du DEHP dans les effluents ont dépassé cette norme.

Tableau 1 Concentrations des phtalates ($\mu\text{g/L}$) dans les eaux brutes en entrée et en sortie de STEP.

Composé	Entree			Sortie		
	Min	Médiane	Max	Min	Médiane	Max
DMP	0,00	0,89	3,94	0,00	0,04	0,07
DEP	0,62	3,84	31,54	0,00	0,03	0,18
DiBP	3,51	8,59	28,75	0,04	0,25	0,97
DnBP	1,73	3,63	7,43	0,00	0,10	0,41
BBP	0,62	2,47	10,93	0,01	0,15	0,33
DEHP	15,29	30,80	78,34	0,38	2,15	2,89
DnOP	0,02	0,59	1,56	0,00	0,00	0,02
DiNP	12,59	30,41	46,86	0,09	0,29	2,26
DiDP	2,63	15,11	69,11	0,05	0,25	0,67

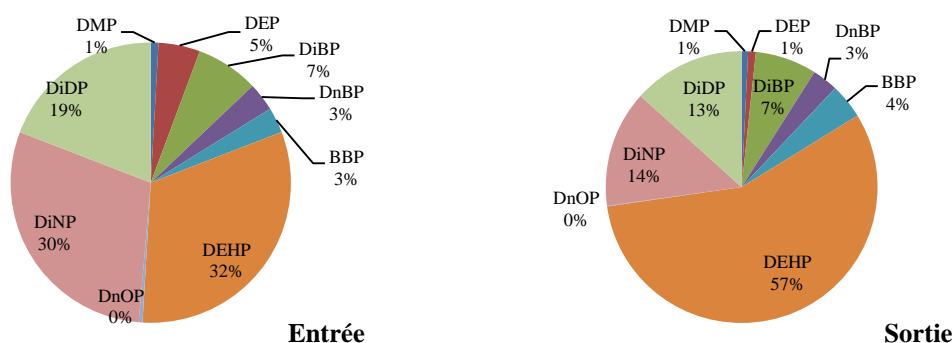


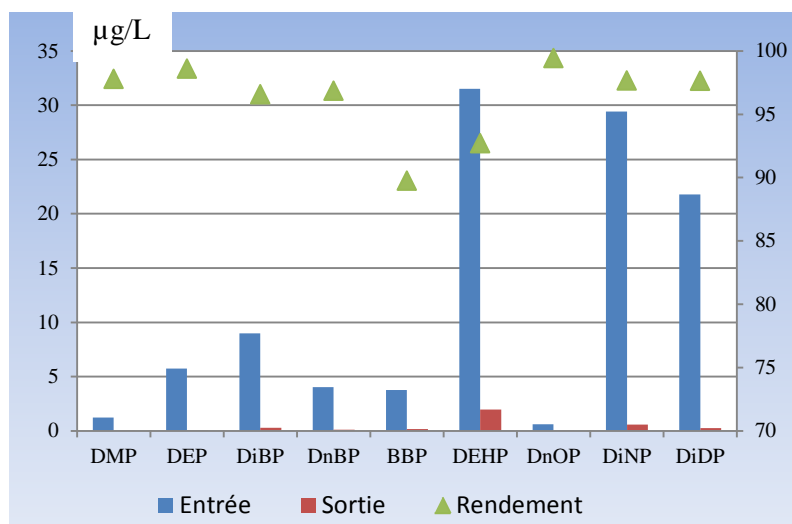
Figure 6. Profils de répartition des phtalates en entrée et en sortie de STEP

Les effluents de la STEP ont des concentrations de DEHP, DiDP et DiNP très faibles. Les rendements d'épuration pour les 9 phtalates sont présentés dans le Tableau 2 et la Figure 7. L'élimination globale pour tous les composés est supérieure à 93% (93-98,6%). Elle est en accord avec les observations de Clara et al. (2010) en Autriche : 95% et Dagnat et al. (2009) en France : 94%. Cependant, Sánchez-Avila et al. (2009) en Espagne, ont trouvé un rendement des Σ 6 phtalates de 68%. L'efficacité d'élimination des phtalates varie selon le type de traitement utilisé.

Les phtalates ont été éliminés de façon satisfaisante avec des rendements moyens compris entre 89,7 et 99,3%.

Tableau 2 Concentrations des phtalates ($\mu\text{g/L}$) en entrée et sortie et rendement (%) par la STEP.

N = 14	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	DiNP	DiDP	$\Sigma 9$
Entrée	1,24	5,74	8,99	4,05	3,76	31,52	0,62	29,43	21,80	107,05
Sortie	0,03	0,04	0,30	0,13	0,17	1,96	0,00	0,57	0,26	3,69
Rendement	97,78	98,58	96,57	96,83	89,76	92,71	99,42	97,67	97,62	96,30

**Figure 7. Rendement d'épuration des phtalates de la STEP**

Les phtalates peuvent être préférentiellement éliminés par décantation ou par biodégradation, selon leurs caractéristiques physico-chimiques. Les composés les plus légers (DMP, DEP) se trouvent majoritairement dans la phase dissoute. Au contraire, les plus lourds (DEHP, DnOP, DiNP, DiDP) sont adsorbés sur les MES (**Tableau 3** et **Figure 8**). De plus, des pertes par volatilisation peuvent survenir dans le bassin d'aération et lors de la déshydratation des boues (Byrns, 2001).

Tableau 3 Teneurs des phtalates dans les MES organiques (ng/g) en entrée de STEP

	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	DiNP	DiDP
Min	0,00	0,00	5,69	0,51	1,83	127,09	0,00	81,90	26,76
Moyenne	0,60	1,18	13,11	5,01	12,63	218,37	3,91	241,14	161,43
Médiane	0,00	0,56	11,83	4,16	9,81	197,35	2,28	206,38	126,99
Max	4,17	5,65	29,26	15,05	29,85	356,97	11,18	452,49	491,05

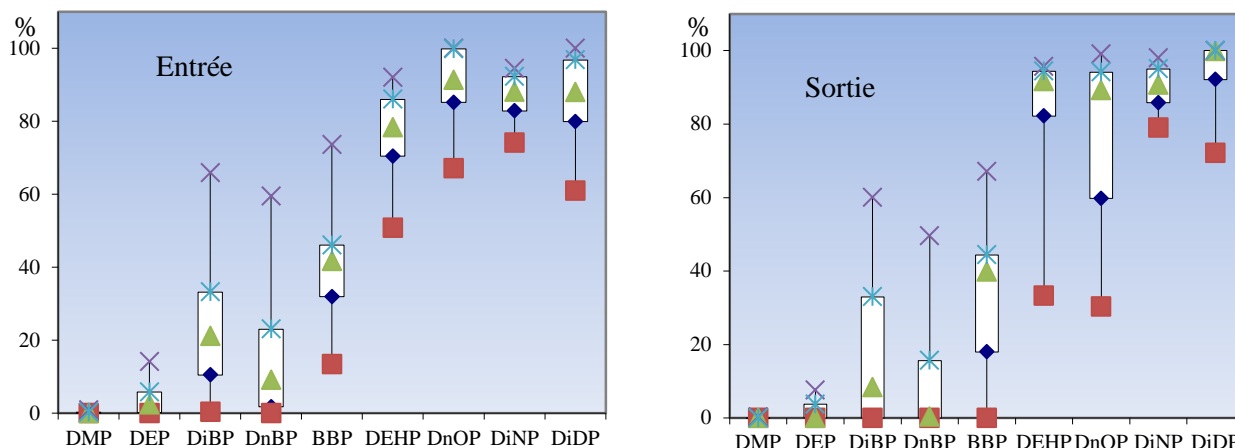


Figure 8. Répartition des phtalates en phase particulaire dans les eaux brutes d'entrée et de sortie de STEP

3.2 Contamination en BPA dans la Charmoise

La Figure 9 présente les concentrations en BPA en amont, aval, et aval éloigné (aval bis) du rejet de la STEP. Le niveau de BPA dans la zone recevant les effluents, varie. En amont du rejet, on observe de faibles concentrations (2,2 ng/L à 175 ng/L) dues à des rapports diffus (ruissellement, retombées atmosphériques). Dès l'aval du rejet, elles augmentent fortement (109 ng/L à 791 ng/L), soit 3,8 fois celles de l'amont. Ensuite, en aval bis (67 ng/L à 429 ng/L), elles diminuent de 0,4 fois par rapport à celles de l'aval immédiat. Les concentrations du BPA de la Charmoise sont en accord avec les résultats de Cladière et al. (2010), à Paris : 7-127 ng/L, et de Gong et al. (2009), en Chine : 43,5-639,1 ng/L. Zhang et al. (2010), en Chine, ont montré un niveau plus élevé dans une rivière recevant les effluents d'origine de domestique and industrielle: 410-2990 ng/L. Egalement de Belfroid et al. (2002), aux Pays Bas:, et Dana et al. (2002) aux Etats-Unis, ont trouvé de fortes concentrations : respectivement, 21µg/L et 0,14-2µg/L.

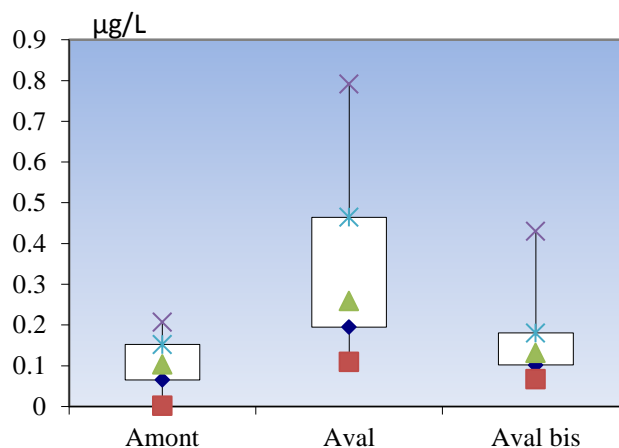


Figure 9. Concentration du BPA dans l'eau brute de la Charmoise

La répartition du BPA en phase particulaire dans la Charmoise est plus faible que dans les eaux usées (Figure 10.)

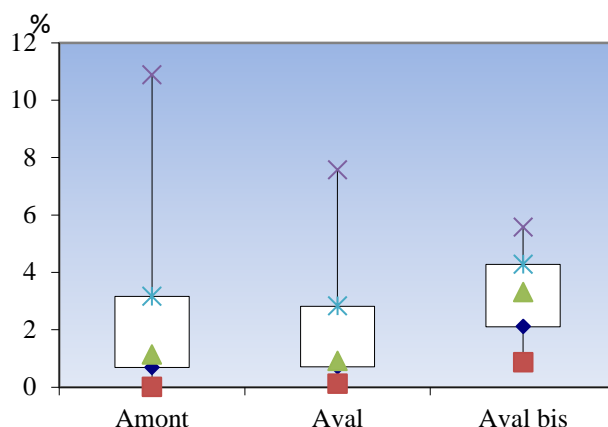


Figure 10. Répartition du BPA en phase particulaire dans la Charmoise.

L'évolution annuelle du BPA de la Charmoise aux 3 sites, a montré globalement, des concentrations plus élevées en saison froide et plus basses en été (Figure 11). Une corrélation inverse a été observée entre les concentrations et les températures de l'eau en aval ($p < 0,005$) et aval bis ($p < 0,001$). Plusieurs hypothèses sont possibles: 1. augmentation de l'activité de dégradation par des micro-organismes en été ; 2. photodégradation du BPA plus importante en été (Natakani et al., 2004).

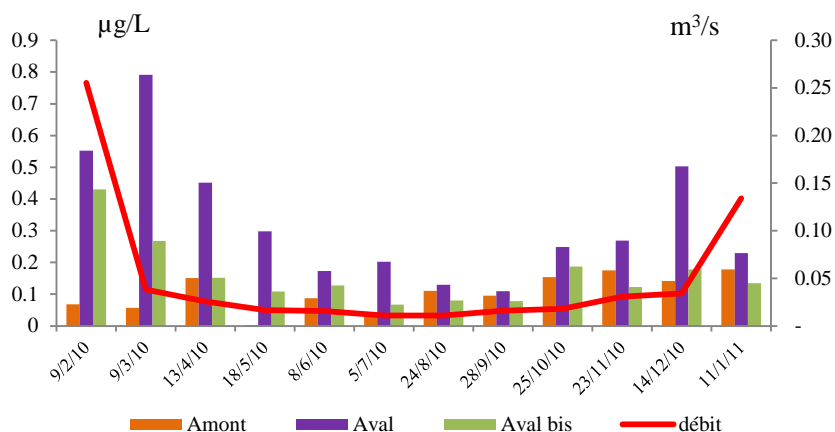


Figure 11. Evolution mensuelle du BPA dans la Charmoise

3.3 Contamination en phtalates dans la Charmoise.

Dès l'amont, on observe des concentrations de phtalates ($\Sigma 9$) variant de 1,03 à 4,28 $\mu\text{g/L}$, en relation avec des apports diffus à partir des sols et/ou à un défaut de raccordement d'assainissement. En aval immédiat du rejet elles s'élèvent (1,73 à 4,00 $\mu\text{g/L}$) soit 1,13 fois. Ensuite, en aval éloigné, elles diminuent (1,34 à 2,81 $\mu\text{g/L}$) retrouvant des valeurs proches de celles de l'amont (Figure 12). En général, les phtalates sont des composés plus stables que le BPA et leurs concentrations en rivière sont plus fortes.

La répartition des phtalates dans l'eau brute de la Charmoise montre que tous les composés ont été quantifiés aux 3 sites (sauf le DnOP), le DEHP étant toujours majoritaire mais cependant jamais supérieur à la NQE (Figure 13). Le profil montre que la répartition des différents phtalates varie peu d'amont en aval.

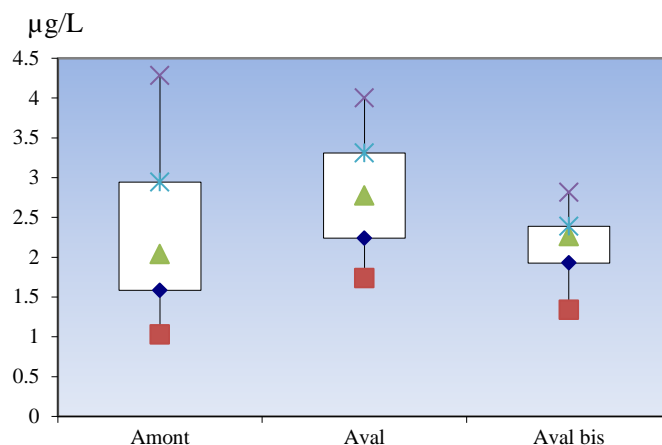


Figure 12. Concentration des phtalates ($\Sigma 9$) dans la Charmoise.

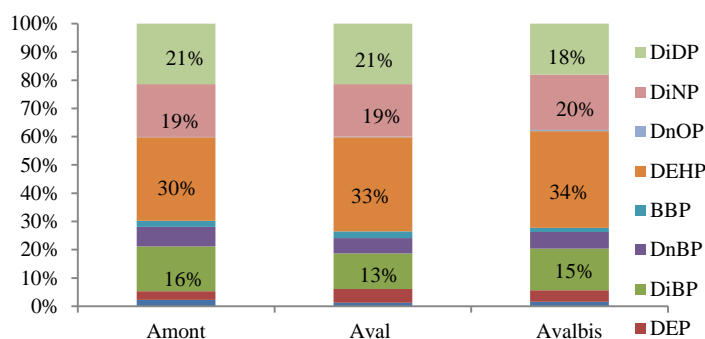


Figure 13. Répartition (%) des phtalates dans l'eau brute de la Charmoise .

Le rejet de la STEP est une source importante de phtalates à la rivière. Le DEHP est resté majoritaire en entrée comme en sortie de STEP.

3.4 Flux de contaminant en sortie de STEP.

Les flux du BPA et des phtalates en sortie de STEP, en amont et en aval du rejet de STEP, estimés à partir des débits de la rivière amont et des effluents de la STEP, sont présentés dans le tableau 4. Le rejet de la STEP contribue à augmenter le flux de pollution dans la Charmoise d'un facteur 2 pour le BPA et 1,3 pour le DEHP.

Tableau 4 Flux du BPA du DEHP et des $\Sigma 8$ phtalates ($mg.j^{-1}$) en sortie de STEP et dans la Charmoise en amont et en aval du rejet.

	Composé	Max	Moyenne	Min
Sortie de STEP	BPA	405	166	49
	DEHP	2312	907	169
	$\Sigma 8$ phtalates	1802	513	206
Charmoise Amont du rejet	BPA	748	76	2
	DEHP	4214	681	270
	$\Sigma 8$ phtalates	11017	1873	611
Charmoise Aval du rejet	BPA	1009	265	70
	DEHP	4755	1619	694
	$\Sigma 8$ phtalates	12014	2438	1055

Les bilans d'exportation annuels dans la Charmoise en aval du rejet, du BPA et du DEHP ont été respectivement, de 131 et 728 kg.

4 . Conclusion

Cette étude a permis de suivre l'évolution saisonnière de la pollution par le BPA et les phtalates dans l'eau de la Charmoise en relation avec le rejet d'une STEP.

Bien que la Charmoise soit un petit cours d'eau dans une zone dépourvue activités industrielles, les deux familles de contaminants sont omniprésentes dans la rivière, les niveaux de concentration les plus élevés étant observés pour le DEHP.

Le traitement des eaux usées dans la STEP retient efficacement tous les composés. Le mécanisme principal d'élimination du BPA et des phtalates légers est la biodégradation tandis que les phtalates ayant des Kow élevés comme le DEHP DiNP, DiDP, sont essentiellement éliminés par décantation.

Notre étude a mis en évidence l'impact d'un rejet de station d'épuration sur la qualité des eaux d'une rivière.

Afin de préciser l'origine de la contamination observée dès l'amont, d'autres sources d'apport seront recherchées : retombées atmosphériques, drainages de sols agricoles amendés avec de boues urbaines. En effet, la connaissance de l'origine de la contamination des eaux de surface est essentielle pour assurer la qualité de la ressource en eau et protéger la santé des écosystèmes.

5 Références

1. Belfroid A, Velzen M, Horst B, Vethaak D. Occurrence of BPA in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere* 2002, 49: 97-103.
2. Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Res*, 2008, 42, 153-62.
3. Chemical weekly, September 1 2009. <http://www.scribd.com/doc/61513871/Bisphenol-a-2009>
4. Cladière M, Gasperi J, Lorgeoux C, Tassin B. Alkylphénols et bisphenol A dans le bassin de la Seine : Évolution des concentrations et des flux de Marnay à Poses. Rapport GDR PIREN-SEINE, février 2011, thème VI, 12p
5. Clara M, Windhofer G, Hartl W, et al. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 2010, 78 : 1078-1084.
6. Dargnat C, Teil M J, Cheureil M, Blanchard M. Phthalates removal throughout wastewater treatment plant : Case study of Marne Aval station (France). *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 1235-1244.
7. Dana W. K., et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 1202-1211
8. European Union Risk Assessment of Bisphenol A.
http://oehha.ca.gov/prop65/cnr_notices/state_listing/data_callin/pdf/EU_bisphenolareport325.pdf
9. Jafari AJ, Abasabad R, Salehzadeh A. Environ.. Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan city of Iran. *Health. Sci. Eng.* , 2009, Vol 6, N°2, pp.89-96
10. Jin S, Yang F, Liao T, Hui Y, Xu Y, Seasonal variations of estrogenic compounds and their estrogenicities in influent and effluent from a municipal sewage treatment plant in China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, Vol.27, No 1, pp 146-153.
11. Gong J, Ran Y, Chen D, Yang Y. Occurrence and environmental risk of endocrine-disrupting chemicals in surface waters of the Pearl River, South China. *Environ Monit Assess*, 2009, 156 : 199-210
12. Hervé-Bazin B., Laudat-Hesbert A., Mahieu C. & Dornier G. (2001). Le point des connaissances sur les phtalates. *Travail & Sécurité* : (Paris), 604, 1-4.
13. Kang J H et Kondo F. Bisphenol A degradation by bacteria Isolated from river water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2002, 43 : 265-269.
14. Marttinen S, Kettunen R, Rintala J. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci Tot Environ* 2003a, 301: 1-12
15. Marttinen S, Kettunen R, Sormunen KM, Rintala J. Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at sewage treatment plant. *Water Res* 2003b, 37 : 1385-93.
16. Nie Y, Qiang Z, Zhang H, Ben W. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84 : 9 – 15.

17. Oliver R, May E, Williams J. The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. *Water Res* 2005, 39 : 4436-44
18. Staples, Peterson D R, Parkerton T F, Adam W J. The Environmental Fate of Phthalates Esters : A Literature Review. *Chemosphere*, 1997 Vol.35, No. 4, 667-749
19. Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leush FDL, Tremblay LA, Chapman HF. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption with gas chromatography-mass spectrometry. *Water Res*, 2008, 42 : 404-12
20. Zhang Y Z, Song X F, Kondoh A, Xia J, Tang C Y. Behavior, mass inventories and modeling evaluation of xenobiotic endocrine-disrupting chemicals along urban receiving wastewater river in Henan Province China. *Water research*, 2010.
21. Vethaak AD, Lahr J, Scharp SM, Belfroid AG, Rijs GBJ, Gerritsen A. An integrated assessment of oestrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere* 2005, 59 : 511-24.
22. Vitali M., Guidotti M., Macilenti G. & Cremisini C. (1997). Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environment International*, **23**, 337-347.