



ACTION 3.1 : IDENTIFICATION DES SOURCES DE PHTALATES ET D'ALKYLPHENOLS (POLLUANTS EMERGENTS) EN MILIEU URBAIN ET COMPREHENSION DES PROCESSUS D'ELIMINATION

Mots-clés : alkylphénols, phtalates, eaux grises, assainissement, station d'épuration

Introduction

Les alkylphénols (AP) et les phtalates (ou esters d'acide phtalique - PAE) sont des perturbateurs endocriniens. En effet, malgré un nombre relativement faible d'études, certaines informations laissent supposer que les phtalates pourraient avoir un effet négatif sur la reproduction chez l'Homme (Bocken, 2001). Récemment, Bergé et al. (2014) ont étudié les concentrations des alkylphénols et des phtalates dans les eaux usées à l'échelle de l'agglomération parisienne : un bassin fortement urbanisé, mais faiblement industrialisé. Ce type de bassin, avec 8,5 millions d'habitants et moins de 2 % des eaux usées provenant des industries, pourrait être utilisé pour modéliser le devenir de ces deux familles de composés dans les grandes villes situées dans les pays industrialisés. Il a été démontré qu'en termes de flux, les alkylphénols et les phtalates proviennent essentiellement des eaux usées domestiques et non des rejets industriels. En effet, moins de 5 % de la charge de ces polluants est issue des eaux usées industrielles (Bergé et al., 2014). Cependant, la contribution des différents types d'eaux composant les rejets domestiques à la pollution par les alkylphénols et phtalates n'est pas encore connue.

Mes travaux de doctorat avaient donc pour but la protection du milieu naturel en améliorant nos connaissances sur l'origine des rejets en AP et en PAE et donc la possibilité de réduction à la source de ces rejets. En outre, les objectifs de ces travaux ne concernaient pas uniquement les rejets domestiques, mais ils visaient aussi à définir le comportement des AP et des PAE dans l'ensemble des compartiments du cycle urbain de l'eau (rejets, réseau d'assainissement, station d'épuration...). Dans chacun de ces compartiments environnementaux quatre phtalates (DEP, DnBP, BBP et DEHP) et deux alkylphénols (les isomères du nonylphénol (NP) et de l'octylphénol (OP)) étaient quantifiés. Pour finir, ces travaux concernaient aussi la préservation des ressources en eau potable en étudiant la possibilité de réutilisation des eaux grises.

Les rejets domestiques

L'étude sur les eaux domestiques a porté sur 165 échantillons d'eaux grises, réparties en six catégories (lave-linge, lave-vaisselle, vaisselle manuelle, nettoyage des sols, lavabo et douche), ainsi que 3 échantillons d'eaux vannes (toilettes) collectés directement chez les particuliers. Pour cela, un protocole de prélèvement spécifique à chaque type d'eau a été mis en place puis un appel à volontaires lancé en Île-de-France. Les protocoles ainsi développés sont tout à fait inédits dans la littérature ; ils ont permis d'obtenir des échantillons habituellement difficilement accessibles. Pas moins de 79 foyers (76 pour les eaux grises et 3 pour les eaux vannes) ont participé à ces travaux permettant de constituer une base de données unique sur les eaux grises (tableau 1).

Le tableau 1 donne les concentrations en alkylphénols et phtalates dans chaque type d'eau grise. Globalement, deux types d'eaux apparaissent plus contaminés que les autres quels que soient les composés à l'exception du DEP. Les eaux de lave-linge et de nettoyage des sols sont les plus contaminées avec des niveaux pouvant être 21 fois plus élevés (différence de concentration observée pour le BBP entre la vaisselle manuelle et le nettoyage des sols). Pour l'OP la majorité des résultats sont inférieurs ou très proches de la LQ (0,17 µg/l). Quatre valeurs médianes sur six sont égales à la LQ et les deux autres médianes atteignent 0,24 µg/l pour le nettoyage des sols et 0,35 µg/l pour les lave-linge, ce qui reste des

valeurs faibles. En ce qui concerne le NP, ce dernier est quantifiable dans tous les échantillons avec une valeur minimale de 0,31 µg/l (eaux de lavabo). Si l'on s'intéresse aux phtalates, on peut noter qu'à l'exception du BBP qui a des concentrations proches de l'OP pour les eaux de douches, de lave-vaisselle, de vaisselle manuelle et de lavabo (entre 0,21 et 0,36 µg/l), tous les autres phtalates ont des concentrations supérieures aux alkylphénols. Ces résultats sont donc en adéquation avec les productions mondiales (Peijnenburg and Struijs, 2006 et Berryman et al., 2003). Un point intéressant, toujours pour les phtalates, concerne les concentrations importantes du DnBP dans les eaux de lave-vaisselle alors que les concentrations des autres phtalates dans les rejets de lave-vaisselle sont similaires aux eaux grises provenant de la vaisselle manuelle et des lavabos. La question sur l'origine de cette différence pour ce composé n'a pas été élucidée.

Tableau1 : Concentrations pour les différentes eaux grises en µg/l

		Douche (n=25)	Lave-linge (n=25)	Lave- vaisselle (n=25)	Vaisselle Manuelle (n=30)	Lavabo (n=20)	Nettoyage des sols (n=25)
OP	Médiane	0,17	0,35	0,17	0,17	0,17	0,24
	d10-d90	< LQ - 0,30	0,19 - 0,65	< LQ - 0,90	< LQ - 0,49	< LQ - 0,38	< LQ - 0,86
	min-max	< LQ - 1,56	< LQ - 1,33	< LQ - 1,71	< LQ - 1,85	< LQ - 5,14	< LQ - 2,88
	Moyenne CV (%)	0,26 119	0,43 61	0,35 113	0,30 110	0,48 236	0,43 133
NP	Médiane	1,09	3,59	1,59	0,49	0,88	3,80
	d10-d90	0,62 - 3,12	0,87 - 9,49	0,55 - 2,45	0,34 - 0,94	0,31 - 5,91	0,78 - 8,31
	min-max	0,49 - 5,80	0,49 - 25,8	0,30 - 3,77	0,22 - 1,53	0,22 - 7,03	0,35 - 29,3
	Moyenne CV (%)	1,62 85	5,21 107	1,49 59	0,56 49	2,27 103	5,05 115
DEP	Médiane	2,63	15,3	1,72	1,28	0,96	2,87
	d10-d90	1,50 - 13,7	3,58 - 51,1	0,48 - 5,96	0,56 - 5,33	0,44 - 2,76	1,36 - 11,3
	min-max	0,80 - 29,0	1,39 - 316	0,42 - 7,94	0,34 - 30,7	< LQ - 50,7	0,75 - 18,1
	Moyenne CV (%)	6,06 124	42,6 189	2,43 91	3,24 182	3,81 291	4,78 94
DnBP	Médiane	2,57	16,2	9,64	3,45	3,89	12,6
	d10-d90	1,62 - 5,67	6,66 - 47,8	4,00 - 52,1	1,58 - 9,51	1,67 - 8,26	2,77 - 87,0
	min-max	0,87 - 9,82	2,45 - 79,5	1,71 - 79,2	1,46 - 13,5	0,99 - 9,00	2,41 - 180
	Moyenne CV (%)	3,22 65	24,2 82	21,5 102	4,73 73	4,58 55	31,0 138
BBP	Médiane	0,36	4,45	0,53	0,21	0,24	5,22
	d10-d90	0,18 - 0,85	1,36 - 16,1	0,18 - 1,28	< LQ - 0,62	< LQ - 2,46	1,10 - 14,1
	min-max	< LQ - 3,35	0,50 - 51,8	< LQ - 4,96	< LQ - 3,17	< LQ - 4,97	0,82 - 242
	Moyenne CV (%)	0,59 111	8,53 136	0,85 140	0,41 149	0,75 164	18,9 278
DEHP	Médiane	16,6	102	6,21	8,33	6,73	53,0
	d10-d90	4,34 - 46,4	38,0 - 470	2,54 - 25,9	3,73 - 28,5	3,85 - 15,9	20,2 - 410
	min-max	1,85 - 84,0	4,91 - 764	1,91 - 79,1	2,18 - 46,1	2,67 - 63,0	10,2 - 1059
	Moyenne CV (%)	22,1 90	197 104	12,0 137	12,8 89	11,3 124	168 139

LQ : 0,17 µg/l

Malgré le nombre important d'échantillons, un écart significatif existe entre les concentrations médianes et les concentrations moyennes soulignant la forte variabilité des concentrations mesurées (comme le confirme la valeur des CV). En effet, toutes les concentrations moyennes sont plus fortes que les médianes, avec des valeurs présentant un rapport pouvant atteindre 4 pour le DEP dans les lavabos (0,96 µg/l en médiane et 3,81 µg/l en moyenne) ou un écart absolu de 115 µg/l pour le DEHP dans les eaux de lave-linge (46,9 µg/l pour la médiane et 162 µg/l pour la moyenne). Cet écart important est dû aux fortes différences entre les valeurs des d90 et les valeurs extrêmes, ces dernières augmentant significativement les concentrations moyennes. Aussi, lors de l'exploitation des données, et notamment pour le calcul des flux, il sera intéressant d'étudier les flux médians mais aussi les flux moyens.

A partir de ces travaux, il a été possible de mettre en évidence de fortes variabilités entre les concentrations au sein d'un type d'eaux grises. En comparant ces variabilités inter-foyer (tableau 1) avec les variabilités intra-foyer définies en réalisant 5 prélèvements au sein d'un même foyer pour trois types

d'eaux grises (Tableau 2), il a été démontré qu'à l'exception du DnBP dans les eaux de douches, tous les CV de cette série d'analyses sont inférieurs, au minimum, d'un facteur 1,5 (OP dans la vaisselle manuelle) à 9 (DEHP dans les douches) à ceux obtenus pour l'ensemble des eaux d'une catégorie (Tableau). De plus, les coefficients de variation (CV) des essais intra-foyer de 50 % des binômes composé-eau grise sont inférieurs aux incertitudes d'analyses (25 %). Par conséquent, ces résultats permettent d'affirmer que les fortes variabilités observées dans l'étude sur les eaux grises sont corrélées avec les habitudes des particuliers (type de produits, quantités...)¹.

Tableau 2 : Concentrations (en µg/l) pour les différentes eaux grises au sein d'une même famille par type d'eau

		OP	NP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Douche (n=5)	Médiane			1,84	5,94	0,33	33,2
	d10-d90			1,56 - 2,57	2,84 - 9,02	0,27 - 0,37	29,3 - 33,4
	min-max	n.d	n.d	1,45 - 2,78	0,25 - 9,82	0,25 - 0,38	26,08 - 33,5
	Moyenne			2,01	5,89	0,32	31,5
	CV (%)			26	52	16	10
Lave-linge (n=5)	Médiane	0,34	0,72	15,3	14,8	4,45	181
	d10-d90	0,26 - 0,35	0,53 - 1,15	12,5 - 29,8	10,8 - 15,5	3,50 - 5,22	123 - 255
	min-max	0,23 - 0,35	0,49 - 1,19	10,8 - 34,6	9,74 - 15,6	3,50 - 5,30	102 - 275
	Moyenne	0,32	0,81	19,7	13,6	4,37	188
	CV (%)	16	38	48	18	19	35
Vaisselle manuelle (n=5)	Médiane	0,55	0,53	1,03	2,13	0,35	10,2
	d10-d90	0,40 - 1,49	0,43 - 0,66	0,75 - 1,53	1,72 - 2,31	0,30 - 0,42	8,19 - 12,5
	min-max	0,37 - 1,85	0,41 - 0,69	0,73 - 1,64	1,60 - 2,33	0,29 - 0,45	7,47 - 13,43
	Moyenne	0,83	0,54	1,11	2,05	0,36	10,3
	CV (%)	83	23	39	16	19	24

n.d : non déterminé

En outre, de fortes disparités sont aussi apparues entre les différents types d'eaux grises². En effet, il ressort très clairement que les eaux usées des douches et des lave-linge représentent à elles seules plus de 80 % des flux en alkylphénols et en phtalates des eaux usées domestiques. Le calcul des flux a été effectué pour chaque eau grise en multipliant les concentrations des polluants par le débit journalier utilisé par un particulier pour chaque eau grise. L'équation utilisée est la suivante :

$$\text{Flux}_{\text{Eau grise}} = [\text{polluant}]_{\text{Eau grise}} \times Q_{\text{Eau grise}}$$

Avec : Flux_{Eau grise} : flux journalier d'un polluant pour un type d'eau grise (µg/j/hab), [polluant]_{Eau grise} : concentration médiane du polluant au sein d'une eau grise donnée (µg/l), Q_{Eau grise} : débit journalier pour chaque type d'eau (l/j/hab).

Les débits utilisés pour ces calculs ont été les suivants : 46,8 l/j/hab pour les douches, 0,53 l/j/hab pour le nettoyage des sols (sur la base de 10 l hebdomadaires pour une famille de 2,67 personnes, moyenne par foyer de notre étude), 14,4 l/j/hab pour les lave-linge, 7,2 l/j/hab pour les lavabos, 16 l/j/hab pour la vaisselle manuelle et 8 l/j/hab pour les lave-vaisselle.

Sur la base de ces résultats, il a été décidé de déterminer plus précisément l'origine des alkylphénols et des phtalates dans ces deux eaux grises. Ainsi, une décomposition des sources potentielles (entre eau d'induction, produits utilisés, matériels (baignoires ou lave-linge) et supports (individu ou linge)) et une analyse séparée de chacune d'entre elles ont permis d'identifier les origines. En effet, nous avons montré que les deux alkylphénols et le DnBP proviennent en majorité des produits utilisés lors d'une douche (gels douche, savons, shampoings, etc.) et dans les lave-linge (lessives, adoucissants) alors que les PAE (hormis le DnBP) émaneraient des vêtements et/ou des dépôts qui se sont accumulés sur ces derniers durant la

¹ Deshayes S, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Gasperi J, Moilleron R (2015). Alkylphenols and phthalates in greywater from showers and washing machines, Water, air and soil pollution, 226, 11, 12p

² Deshayes S, Eudes V, Bigourie M, Droguet C, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises (partie 2) : cas des alkylphénols et des phtalates. Techniques Sciences Méthodes, 12, 68-87

journée (Figure 1). En effet, une étude réalisée auprès de particuliers a démontré que les vêtements ne seraient qu'une source intermédiaire et qu'une grande proportion des phtalates se déposeraient sur les vêtements au cours de leur utilisation. Ces résultats ouvrent des perspectives vers de nouvelles investigations sur le transfert des phtalates depuis l'atmosphère (airs extérieur et intérieur) et les poussières vers les vêtements.

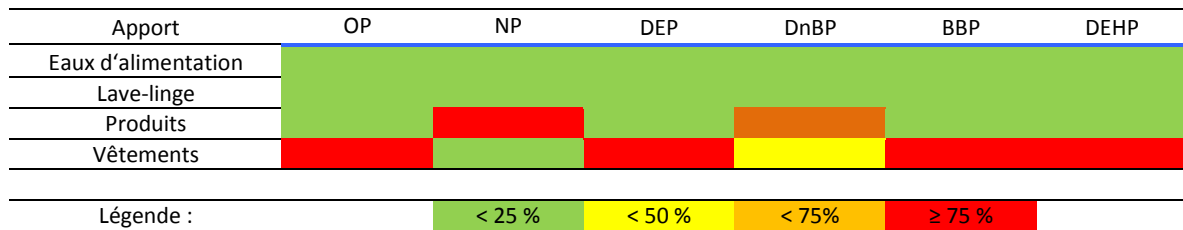


Figure1 : Décomposition des lave-linge

Comportement dans l'assainissement parisien

En plus des analyses dans les foyers domestiques, les AP et les PAE ont aussi été suivis au cœur du réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne puis au cours de leur traitement en station d'épuration. Au sein du réseau d'assainissement, c'est-à-dire entre les rejets domestiques en tête de réseau et les eaux usées transportées dans les émissaires, peu ou pas d'évolution des concentrations en AP et PAE n'a été mise en évidence. Ces résultats démontrent bien l'importance des rejets domestiques et soulignent que leur transit en réseau d'assainissement n'a pas d'influence sur les concentrations en AP et PAE. En effet, bien que la contamination des boues de réseaux prélevées dans les chambres à sables du réseau d'assainissement de la ville de Paris a été démontrée, les teneurs dans ces dernières sont faibles par rapport à celles dans les eaux grises (avec pour le DEHP un maximum 35 µg/g.ms dans les boues de réseaux contre un maximum de plus de 1000 µg/g.ms dans les eaux grises).

Il a été mis en évidence une évolution significative, entre 2011 et 2015, des flux en AP et PAE transitant dans le réseau d'assainissement francilien. En effet, les flux observés en 2015 sont pour les AP de 3 à 6 fois plus faibles et de 2 à 4 fois plus faibles pour les PAE que ceux observés en 2011 par Bergé (2012). Ce résultat soulignerait en partie l'impact de la réglementation récente sur les AP et les PAE, notamment celles les interdisant dans les cosmétiques ou les produits de puériculture.

Enfin, des investigations ont été menées sur la station d'épuration de Seine Centre. Elles ont permis pour la première fois au sein d'une même étude de définir individuellement l'impact de toutes les étapes de la chaîne de traitement des eaux (du pré-traitement au traitement tertiaire, en passant par chaque étage de la biofiltration) ainsi que dans la filière « boues ». Les résultats ont confirmé l'abattement significatif (à plus de 80 %) des AP et des PAE à l'échelle de la station. Pour la première fois, l'impact des trois étages du traitement par bio-filtration a été suivi. Nous avons montré que les abattements des AP et des PAE interviennent essentiellement durant les phases dites de « décarbonation » (1^{er} étage) et de nitrification (2^e étage).

L'étude complémentaire sur la qualité des boues de station d'épuration a mis en évidence des teneurs en DEHP, pouvant atteindre en moyenne 120 µg/g.ms (proche des valeurs dans les rejets domestiques). En outre, cette étude a mis en évidence que les traitements appliqués aux boues (centrifugation, séchage thermique...) ont un impact très faible voire inexistant sur les teneurs en AP et en PAE rapporté au taux de matière sèche. En effet, les teneurs en entrée de traitement ne sont pas statistiquement différentes de celles en sortie. Deux exceptions sont toutefois notable pour Seine Aval. Au niveau de la digestion, les teneurs dans les boues sont similaires en entrée et en sortie de traitement, or Mailler et al. (2014) ont démontré qu'au sein de ce traitement la matière sèche était abattue d'environ 42 %. Par conséquent, il est possible de suspecter que les alkylphénols sont aussi dégradé du même ordre de grandeur. La deuxième exception concerne les boues qui ont subi un conditionnement thermique puis une déshydratation pour former les « cakes ». Il en résulte une différence entre les teneurs en sortie de digesteur et celles des cakes : 1,16 µg/g.ms en moyenne en sortie de digesteur contre 2,80 µg/g.ms dans les cakes pour le NP.

Enfin, les flux en PAE dans les boues faibles par rapport à ceux abattus dans les STEP, et plus particulièrement pour le DEP, laisseraient supposer que ce composé serait dégradé lors des traitements plutôt que transféré dans les boues. De plus, en comparant les flux abattus dans la filière « eau » avec ceux retrouvés dans la filière « boues », il a été démontré que le BBP et le DEHP sont intégralement éliminés des eaux par transfert dans les boues³.

La réutilisation des eaux grises

Les eaux grises : une alternative à l'eau potable. En parallèle de l'analyse des AP et des PAE, les paramètres généraux (pH, MES, NTK, DCO, DBO₅, COD, COP, détergents) ont été suivis sur les eaux grises. De cette étude, il ressort très clairement que les eaux issues des lave-vaisselle et du nettoyage des sols sont les plus contaminées, tous paramètres confondus, au contraire des eaux de lavabo et de douche qui présentent en règle générale des concentrations beaucoup plus faibles que les autres types d'eau. Ces résultats ont permis d'envisager la possibilité de réutilisation des eaux grises. Cependant, en comparant les résultats obtenus avec les recommandations de l'ANSES (2015) et la littérature (ANSES, 2015), aucune eau grise ne peut être utilisée sans (pré-)traitement. Un travail, en collaboration avec le CSTB de Nantes, a été mené afin d'étudier la capacité d'un procédé de décantation à atteindre les objectifs de l'ANSES en suivant certains paramètres généraux. Le choix de l'utilisation du procédé par décantation a été préféré au traitement par filtration ou par traitement biologique du fait de sa simplicité de mise en place permettant ainsi son implantation auprès des particuliers. La décantation s'avère très efficace pour les eaux de douches. En effet, pour ces eaux, les paramètres généraux respectent l'ensemble des recommandations de l'ANSES. Une exception est cependant à noter pour le carbone organique total, après 28 jours de stockage la valeur seuil de l'ANSES est toujours dépassée⁴.

Conclusion

Cette étude a donc permis de montrer qu'en sélectionnant au préalable les eaux grises à traiter, et notamment en sélectionnant les eaux issues des salles de bain dont le volume serait suffisant pour des utilisations comme l'alimentation des chasses d'eaux des toilettes ou l'arrosage des espaces verts, un simple traitement dans des cuves de décantation serait suffisant pour leur réutilisation⁵.

Pour conclure, ces travaux de thèse ont permis, grâce à de nombreuses collaborations (79 familles de volontaires, le CSTB, le LCPP, le Leesu, la SEVES, le SIAAP et la ville de Paris), et en s'appuyant sur un nombre important d'échantillons (environ 350 échantillons) et une base de données conséquente (+ de 8000), de définir les concentrations en alkylphénols et en phtalates dans chacun des compartiments environnementaux du cycle urbain de l'eau (Figure 2). Les contributions de ce doctorat sont donc multiples :

- Détermination de l'origine des AP et des PAE dans les eaux grises de l'agglomération parisienne, ces résultats devraient permettre d'ouvrir de nouvelles voies pour la réglementation et d'orienter de nouvelles perspectives de recherche ;
- Mise en évidence de la diminution des flux en AP et en PAE en Île-de-France démontrant ainsi l'efficacité des dernières réglementations sur ces familles de molécules et la réactivité des industriels ;
- Réutilisation des eaux grises au sein des foyers envisageable grâce à un système de prétraitement simple ;

³ Deshayes S, Eudes V, Droguet C, Rocher V, Gasperi J, Moilleron R (2015). Fate of alkylphenols and phthalates within a wastewater treatment plant using biofiltration. Micropol & Ecohazard Conference 2015, 22-25 novembre 2015 à Singapour

⁴ Deshayes S, Bigourie M, Eudes V, Droguet C, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises (partie 1) : cas des paramètres généraux. Techniques Sciences Méthodes, 12, 41-67

⁵ Deshayes S, Eudes V, Droguet C, Bigourie M, Moilleron R (2015). Caractérisation des eaux grises : Paramètres généraux et polluants émergents. 94^e congrès de l'association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement (ASTEE), 2-5 juin 2015 à Montauban

- Efficacité des stations d'épuration franciliennes à abattre les AP et les PAE confirmée mais soutien aux gestionnaires des stations pour les aider dans leurs futures orientations notamment dans le cadre des traitements secondaire et tertiaire.

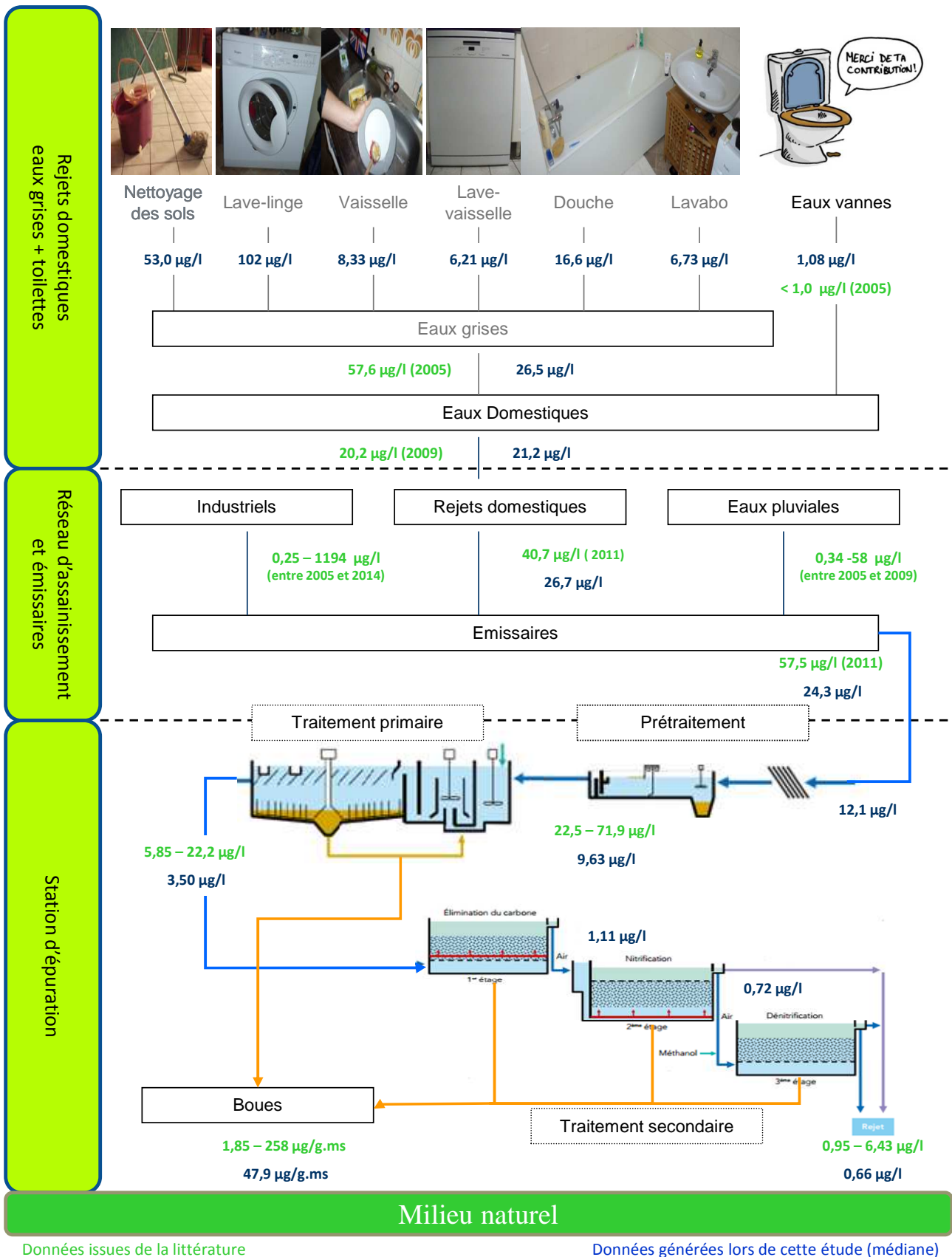


Figure 2 : Synthèse sur les niveaux d'imprégnation des eaux urbaines par le DEHP – des eaux grises aux émissaires

Références

ANSES (2015). Analyse des risques sanitaires liés à la réutilisation d'eaux grises pour des usages domestiques – Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. 144 p

Bocken (2001). Get workind paper on prevention and restoration of significant environmental damage. Tijdschrift voor milieurecht, 5, 352

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Gras L, Coursimault A, Moilleron R (2014). Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: case of Paris conurbation (France). Science of the Total Environment, 488-489, 26-35

Berryman D, Houde F, Deblois C, O'Shea M (2003) Suivi des nonylphénols ethoxylés dans l'eau brute et l'eau traitée de onze stations de traitement d'eau potable au Québec. Envirodoq : ENV/2003/0001. Ministère de l'environnement, gouvernement du Québec, 32p

Bertrand-Krajewski JL (2015). Rapport sur la thèse de Steven Deshayes : Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. 4p

Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 204-215

Mailler R, Gasperi J, Chebbo G, Rocher N (2014). Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste Management*, 34, 1217-1226
