

Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination

Résumé

Les alkylphénols (AP) et les phtalates (ou esters d'acide phtalique - PAE) sont classés dans la catégorie 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, plus de 95 % de la charge de ces polluants est issue des eaux usées domestiques (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. Nos travaux ont donc permis de combler ce manque sur les concentrations de quatre phtalates (DEP, DnBP, BBP et DEHP) et de deux types d'alkylphénols (les isomères du nonylphénol et octylphénol), parmi les congénères les plus couramment étudiés, dans les eaux grises et les eaux vannes. 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) ont été collectés directement chez des particuliers. Pour ce faire, un protocole de prélèvement spécifique à chaque type d'eaux a été mis en place puis un appel à volontaires a été lancé en Île-de-France. 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 franciliennes. De fortes disparités sont apparues entre les différents types d'eaux grises. 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. Sur la base de ces résultats, il a été décidé de déterminer l'origine des alkylphénols et des phtalates dans ces deux eaux grises. Pour ce faire, une décomposition des sources potentielles (entre eau d'induction, produits, matériels et supports (personne ou linge)) et une analyse séparée de chacune d'entre elles a permis de montrer des origines différentes. En effet, nous avons montré que les alkylphénols et le DnBP proviendraient en majorité des produits utilisés dans les douches et les lave-linge alors que les PAE (exception faite du DnBP) proviennent des vêtements et/ou des dépôts qui se sont accumulés durant la journée.

Durant ces travaux, les AP et les PAE ont aussi été suivis au cœur du réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne puis au cours des traitements de station d'épuration. Au sein du réseau d'assainissement, peu ou pas d'évolution des concentrations en AP et PAE malgré une contamination des boues de réseaux retrouvées dans les chambres à sables. Les teneurs dans ces dernières pouvant atteindre 35 µg/g.ms pour le DEHP. Il a été mis en évidence une évolution significative, entre 2010 et 2015, des flux en AP et PAE transitant dans les émissaires de la station d'épuration Seine Aval, traitant l'équivalent de 5 millions d'équivalent habitant par jour. En effet, les flux observés durant

cette thèse sont pour les AP de 3 à 6 fois plus faibles que ceux observés par Bergé (2012) en 2011 et de 2 à 4 fois plus faibles pour les PAE. Cependant, le DnBP se distingue car les flux pour ce congénère ont augmenté d'un facteur 10 entre 2011 et 2015.

Les travaux au niveau de la station d'épuration de Seine Centre ont confirmé l'abattement significatif (à plus de 80 %) des AP et des PAE. 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 » et de nitrification. Enfin, une étude complémentaire sur la qualité des boues des stations d'épuration a mis en évidence (i) de fortes teneurs en DEHP, pouvant atteindre en moyenne 120 µg/g.ms, (ii) un faible impact des traitements appliqués aux boues (centrifugation, séchage thermique...) sur les niveaux mesurés, et (iii) les faibles teneurs des autres PAE et plus particulièrement du DEP laisseraient supposer que ce composé serait dégradé plutôt que transféré dans les boues.

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

Abstract

Alkylphenols (AP) and phthalates (or Phthalate Acid Esters - PAE) are classified as endocrine-disrupting compounds. Despite a small number of studies, some data suggests that phthalates could have a negative effect on reproduction in human beings (Bocken, 2001). Recently, Bergé et al. (2014) monitored alkylphenol and phthalate concentrations in wastewater at the scale of Paris conurbation: a heavily urbanized but weakly industrialized catchment. Such type of catchment, with 8.5 million inhabitants and less than 2% of wastewater originating from industries, could therefore be used to model the fate of alkylphenols and phthalates for major cities located in industrialized countries. It has been shown that alkylphenols and phthalates are not rejected by the industry but they mainly originate from domestic wastewater. Indeed, it was observed that more than 95% of the load derived from domestic wastewater (Bergé et al., 2014).

However, the contribution of the different types of waters constituting domestic wastewater to the pollution of alkylphenols and phthalates has not been addressed so far. Our works have therefore helped to bridge this gap on the origin of four phthalate (DEP DnBP, BBP and DEHP) and two types of alkylphenols (nonylphenol and octylphenol isomers), among the most commonly studied congeners in greywater and blackwater. 165 samples of greywater, distributed into six categories (washing machine, dishwasher, dishes, cleaning floors, sink and shower) and 3 samples of black water (toilets) were collected directly from individuals. For that purpose, a specific sampling protocol for each type of water has been established then a call for volunteers was launched in the Paris region. 79 households (76 for greywater and 3 for wastewater) participated at this work leading to a unique robust database on greywater of the Paris conurbation. Significant disparities emerged between the different types of greywater. Indeed, results showed that wastewater from showers and washing machines account for more than 80% of both the phthalate and alkylphenol loads released to domestic wastewater. Therefore, it was decided to define more precisely the pollution sources of AP and PAE in both types of greywater. To do this, a decomposition of potential sources and a separate analysis of each of them led to different findings. Indeed, we demonstrated that alkylphenols and DnBP mostly originated from products used in showers and washing machines, while the other PAEs came from clothing and / or deposits that accumulated on it during the day.

During this work, APs and PAEs were also monitored during the transport of wastewater within the sewer network and in the different stages of wastewater treatment plants. Within the sewer system, almost no change in concentrations of APs and PAEs was observed despite the level of contamination found in deposits from grit chambers (35 µg/g.dw for DEHP). We highlighted a significant evolution between 2010 and 2015 of AP and PAE loads transiting in the main trunks of Seine Aval WWTP, a 5 million population-equivalent WWTP. Indeed, loads observed during this thesis were 3 to 6 times lower than those observed by Bergé (2012) in 2011 for APs and from 2 to 4 times lower for PAEs. However, DnBP differs because the flows for this congener increased by a factor of 10 between 2011 and 2015.

The work at Seine Centre wastewater treatment plant confirmed the significant abatement (over 80%) of APs and PAEs, previously observed. For the first time, the impact of three stages of treatment by biofiltration was followed. We have shown that the reductions of AP and PAE mainly occur during the phases called "decarbonisation" and nitrification. Finally, an additional study on the quality of sludge from treatment plants showed: (i) high levels of DEHP, reaching an average of 120 g/g.ms, (ii) a low impact of treatments applied to sludge (centrifugation, thermal drying ...) on the measured levels, and (iii) the low levels of other PAE and more particularly DEP would suggest that this compound would be degraded rather than transferred to the sludge.

Keywords: Alkylphenols, phthalates, greywater, sewer system, Wastewater treatment plant